

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C12N 9/02	A1	(11) 国際公開番号 WO98/24890 (43) 国際公開日 1998年6月11日(11.06.98)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03798</p> <p>(22) 国際出願日 1997年10月21日(21.10.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/327252 1996年12月6日(06.12.96) 特願平9/142386 1997年5月30日(30.05.97)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)[JP/JP] 〒105 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 愛知後貴(ECHIGO, Takashi)[JP/JP] 〒267 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 総合研究所内 Chiba, (JP) 大野律子(OHNO, Ritsuko)[JP/JP] 〒105 東京都港区新橋4丁目31番7号 吉澤ビル2階 昭光通商株式会社 ショーデックス サービスセンター内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 大家邦久, 外(OHIE, Kunihisa et al.) 〒103 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, BR, CA, CN, ID, KR, NO, NZ, RU, SG, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: COMPOSITION FOR TREATING POROUS ARTICLE, TREATMENT METHOD, AND USE THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 多孔質物品処理用組成物、処理方法、及びその用途</p> <p>(57) Abstract A method for treating a porous article by efficiently increasing the molecular weights of an enzyme having a polyphenol oxidation activity in an alkaline pH region, a phenolic compound and/or an aromatic amine compound in a porous article; a composition for use in the above method, and a treated porous article having imparted or improved strength, abrasion resistance, weather resistance, rust resistance, flame retardancy, antimicrobial property, preservative property, germicidal property, insecticidal property, insect repellency, antiviral property, biological repellency, adhesion, sustained release of chemicals, coloring, dimensional stability, cracking resistance, deodorant property, deoxygenation, humidification, water absorption, water repellency, surface smoothness, biological affinity, ion exchange property, formaldehyde absorption, chemical leaching prevention, and prevention of an inorganic compound from migrating onto the surface of the porous article.</p>		

アルカリ pH 域においてポリフェノール酸化作用を有する酵素、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物を多孔質物品中で効率よく高分子化して多孔質物品を処理する方法、その処理方法に使用する組成物、さらにはその方法により得られる、強度、耐摩耗性、耐候性、防錆性、難燃性、抗菌性、防腐性、殺菌性、防虫性、殺虫性、抗ウィルス性、生物忌避性、接着性、薬剤徐放性、着色、寸法安定性、割れ防止性、消臭性、脱酸素性、調湿性、吸水性、撥水性、表面平滑性、生物親和性、イオン交換性、ホルムアルデヒド吸収性、薬剤溶脱防止性、あるいは無機化合物の多孔質物品表面への移行防止性が付与あるいは向上された多孔質物品の処理物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TM	タジキスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TT	トリニダード・トバゴ
BE	ベルギー	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		マリ	TT	トリニダード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TC	タークス・カカス
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NE	ニジェール	WU	ウイグル
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
CY	キプロス	KG	キルギス	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
EE	エストニア	LC	セント・ルシア	RU	ロシア		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
		LR	リベリア	SE	スウェーデン		
		LS	レソト	SG	シンガポール		
				SI	スロベニア		
				SK	スロバキア		
				SL	シエラ・レオネ		

明細書

多孔質物品処理用組成物、処理方法、及びその用途

5 技術分野

本発明は、金属焼結体、鑄造品、合金、ダイカスト品、セラミックス、レンガ、コンクリート、木材、木質加工材、木片、木粉、モミ、藁、竹材、繊維、紙、パルプ、合成樹脂の発泡体等の多孔質物品の処理方法、その処理に使用する組成物、及びその用途に関する。

- 10 さらに詳しく言えば、本発明は、アルカリ pH 域においてポリフェノール酸化作用を有する酵素、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物、さらには不飽和化合物または薬剤を加圧または減圧により含浸し、多孔質物品中で高分子化反応を行うことによる多孔質物品の処理方法、及びその処理方法に使用する組成物、さらにはその方法により得られる、強度、耐磨
- 15 耗性、耐候性、防錆性、難燃性、抗菌性、防腐性、殺菌性、防虫性、殺虫性、抗ウィルス性、生物忌避性、接着性、薬剤徐放性、着色、寸法安定性、割れ防止性、消臭性、脱酸素性、調湿性、吸水性、撥水性、表面平滑性、生物親和性、イオン交換性、ホルムアルデヒド吸収性、薬剤溶脱防止性、あるいは無機化合物の多孔質物品表面への移行防止性が付与あるいは向上された多孔
- 20 質物品の処理物に関する。

背景技術

- 従来、物性の改質、強度の付与、集合材の製造、抗菌性や防虫性の付与等を目的として、木材、木片、木粉、繊維、紙、またはパルプ等の多孔質物品
- 25 に対して熱硬化性樹脂等を含浸あるいは塗布した後、加熱によって多孔質物品で重合するという処理方法が実施されている。しかしながら、熱硬化性樹脂中には未反応のホルムアルデヒドが含まれるため人体への影響が懸念されており、ホルムアルデヒドを含有しない化合物の利用が求められていた。ま

た、熱硬化性樹脂の硬化のためには、80～200℃での加熱が必要であるため、特別の加熱施設と加熱用のエネルギーを必要とする欠点があった。

また、従来、ポリフェノール酸化酵素、例えば担子菌類や不完全菌類の生産するラッカーゼやポリフェノールオキシダーゼを重合触媒とする様々な酵素重合法が、WO87-2939 号、特開平 5-117591 号、特開平 6-287516 号、特開平 7-126354 号、特開平 7-126377 号、あるいは *Journal of Biotechnology*, 13, 229-241, 1990 など実施されていた。しかしながら、これらの酵素重合法は、溶液中あるいは固体表面での酵素重合反応とその利用に関するものである。また、ラッカーゼを重合触媒としてホルムアルデヒドを含有しないウルシオール等の天然物質を重合する反応を塗装剤、接着剤に利用する方法は、古来より漆として用いられており、ラッカーゼ等のポリフェノール酸化作用を有する酵素をその基質と共に段ボールに塗布し、段ボールの耐水性を向上させる試みが行われている。しかしながら、これらの漆利用方法やこれに類似する技術は、本質的に固体表面あるいは固体張り合わせ面での重合反応を利用するものであり、添加物も着色を目的とする顔料や、天然漆を真似た水溶性多糖類などに留まっており、漆類似反応の工業的な利用は限られたものであった。

更に、従来、菌類の生産するラッカーゼやポリフェノールオキシダーゼはその至適反応 pH が酸性領域にあるため、これらの酵素を用いて高分子化反応を加速するためには、反応を酸性から中性の pH 域で実施する必要があり、しかもその高分子化反応の速度は十分に高いものではなかった。また、これらの酵素が反応できる天然の有機化合物の多くはポリフェノール化合物であるが、これらポリフェノール化合物の溶解度は酸性から中性の pH 域において低下するにもかかわらず、酵素の至適反応 pH が酸性領域にあるため、反応を酸性から中性の pH 域で実施する必要があり、高濃度のポリフェノール化合物を効率よく高分子化することができないという欠点があった。また、多くのポリフェノール化合物はアルカリ pH 域でその自動酸化が加速されるにもかかわらず、従来は、酸性から中性の pH 域において酵素的な酸化重合

を行っていたため、自動酸化を有効に利用できないという欠点があった。

また、従来よりビリルビンオキシダーゼによっても、フェノール性化合物等が高分子化でき、これをリグニンの高分子化、綿の染色に利用可能であることが知られている（WO95-01426 号、特開平 6-316874 号）。しかしなが

5 ら、ビリルビンオキシダーゼを用いる先行技術でもフェノール性化合物等の酵素触媒的な重合を酸性から中性の pH 領域で実施しており、その高分子化反応の速度は十分に高いものではなかった。

また、微生物による腐食を阻止するために、誘導体化したリグニンを木材に加える第 1 段階と、リグニンを水不溶性にするために金属イオンを含有す
10 る弱酸性水溶液を含浸する第 2 段階からなる木材含浸方法が、特開昭 61-268729 に開示されている。しかしながら、この方法では、リグニン誘導体と金属イオンとの複合物の水に対する溶解度は低下するが、リグニン誘導体自体は水不溶性物質として固定されてはいない。また、処理のためには 2 種類の処理剤を切り替えて用いなければならず、現在木材保存剤として主に用い
15 られ、1 剤で処理が可能な CCA 系水溶液（クロム・銅・砒素化合物）を注入するための設備へ導入するのは困難である。従って、木材への固着力の強いリグニン誘導体利用方法、及び 1 剤で処理が可能な方法の開発が望まれていた。

また、従来、様々な薬剤を多孔質物品中に含浸し、その改質が図られていたが、注入された薬剤が溶脱するため長期間有効な性質を多孔質物品に付与
20 することが困難であったり、溶脱した薬剤による環境問題、人体への影響が懸念されており、強い溶脱抑止効果、添加した薬剤の長期間の効力が得られる、処理操作が容易な多孔質物品の処理方法が求められていた。

25 発明の目的

従って、本発明の課題は、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物を多孔質物品中で高分子化する酵素触媒による方法を提供することにある。

本発明の他の課題は、ポリフェノール酸化作用を有する酵素を用いて、アルカリ pH 域においてフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物を効率よく高分子化する工程を含む、強度、耐磨耗性、耐候性、防錆性、難燃性、抗菌性、防腐性、殺菌性、防虫性、殺虫性、抗ウィルス性、生物忌避性、接着性、薬剤徐放性、着色、寸法安定性、割れ防止性、消臭性、脱酸素性、調湿性、吸水性、撥水性、表面平滑性、生物親和性、イオン交換性、ホルムアルデヒド吸収性、薬剤溶脱防止性、あるいは無機化合物の多孔質物品表面への移行防止性が付与または向上された多孔質物品の処理方法、処理剤、及び処理物を提供することにある。

10

発明の開示

本発明者らは、長期間有効な、強度、耐磨耗性、耐候性、防錆性、難燃性、抗菌性、防腐性、殺菌性、防虫性、殺虫性、抗ウィルス性、生物忌避性、接着性、薬剤徐放性、着色、寸法安定性、割れ防止性、消臭性、脱酸素性、調湿性、吸水性、撥水性、表面平滑性、生物親和性、イオン交換性、ホルムアルデヒド吸収性、薬剤溶脱防止性、あるいは無機化合物の多孔質物品表面への移行防止性を、木材等の多孔質物品において付与あるいは向上させるための方法を開発するため、鋭意研究を行った。そして、ポリフェノール酸化作用を有する酵素、及びフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物、さらには不飽和化合物または薬剤を多孔質物品に含浸あるいは加圧または減圧により含浸し、多孔質物品中で高分子化反応を行うことにより本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、酸素（空気）を酸化剤として利用するポリフェノール酸化作用を有する酵素あるいは酵素系を使用するものである。こうした酵素あるいは酵素系が、多孔質物品内部の酸素供給速度の低い環境において、酸化反応、高分子化反応を触媒するということは驚くべきことである。特に、減圧操作を処理工程の一部として含む含浸処理は、含浸の困難な多孔質物品に対する処理液の注入量を高めるための操作として極めて有効である。しか

しながら、減圧操作を経た処理液及び処理物は、液中の溶存酸素濃度が低下しており、酸素を酸化剤として利用する触媒反応のためには不利な状態にある。しかるに、驚くべきことに、減圧操作を経た多孔質物品の処理物においても、その内部での触媒的な酸化反応、高分子化反応が進行することを見出した。また、含浸の困難な多孔質物品に対する処理液の注入量を高めるための操作として、加圧注入法も極めて有効であるが、加圧処理に対して多くの酵素は不安定であることが知られている。しかしながら、驚くべきことに、ポリフェノール酸化触媒としてのポリフェノール酸化酵素が、加圧注入処理を経てもその触媒活性を維持し、さらに多孔質物品内部の酸素供給速度の低い環境において、酸化反応、高分子化反応を触媒することを見出した。

また、多孔質物品の処理効果を増大する目的や、多孔質物品内部で重合したフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物による薬剤固定能や薬剤徐放能を有効に活用する目的で、様々な芳香剤、消臭剤、防錆剤、難燃化剤、抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウィルス剤、あるいは生物忌避剤を併用する処理方法について、鋭意研究を行った。そして、ポリフェノール酸化作用を有する酵素を用いる高分子化反応により、一般に、酵素反応阻害あるいは酵素の失活をもたらすと考えられている薬剤を含む多くの薬剤において、その固定あるいは徐放が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下に示す多孔質物品処理用組成物、処理方法、及びその用途を提供するものである。

〔１〕ポリフェノール酸化作用を有する酵素及び該酵素の基質を含むことを特徴とする多孔質物品内部処理用組成物。

〔２〕フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物を含む前記〔１〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

〔３〕フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物が、リグニンまたはリグニン誘導体である前記〔２〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

〔４〕リグニン誘導体がリグニンスルホン酸またはリグニンスルホン酸塩で

ある前記〔3〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

〔5〕酵素の基質として、水不溶性の固形成分の一部を遠心分離またはろ過により除去したリグニン、リグニンスルホン酸またはリグニンスルホン酸塩を含む前記〔3〕または〔4〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

- 5 〔6〕フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物が、水酸基及び／またはアミノ基の他に、ポリオキシエチレン、ポリエチレンイミン、または炭素数が1から22の飽和または不飽和のアルキル鎖を構造部分とする置換基を有する芳香族化合物である前記〔2〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

- 10 〔7〕不飽和脂肪酸、不飽和アルコール、または不飽和アルキル化合物を含むことを特徴とする前記〔2〕乃至〔6〕のいずれかに記載の多孔質物品内部処理用組成物。

- 15 〔8〕芳香剤、消臭剤、防錆剤、難燃化剤、抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウィルス剤、または生物忌避剤から選ばれる少なくとも1種の薬剤を含むことを特徴とする前記〔1〕乃至〔7〕のいずれかに記載の多孔質物品内部処理用組成物。

〔9〕薬剤が、金属塩、金属化合物または金属錯体の溶液または粉体である前記〔8〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

- 20 〔10〕金属が、銅、砒素、亜鉛、クロム、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、マグネシウム、または銀から選ばれる少なくとも1種の金属である前記〔9〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

〔11〕薬剤が、ホウ素塩、ホウ素系化合物またはホウ素含有錯体の溶液または粉体である前記〔8〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

- 25 〔12〕薬剤が、植物由来の抽出物または抽出成分、または植物抽出成分と同等の構造を有する合成物である前記〔8〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

〔13〕植物由来の抽出成分、または植物抽出成分と同等の構造を有する合成物が、トロポロン類、モノテルペン類、セスキテルペン類、ポリフェノー

ル類、ナフタレン誘導体、長鎖脂肪族アルコール、アルデヒド類、またはアリルイソチオシアネートである前記〔12〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

5 〔14〕薬剤が、水酸基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基から選ばれる置換基を1つまたは複数有する芳香族化合物または環状化合物である前記〔8〕記載の多孔質物品内部処理用組成物。

10 〔15〕ポリフェノール酸化作用を有する酵素が、カテコールオキシダーゼ、ラッカーゼ、ポリフェノールオキシダーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ、またはビリルビンオキシダーゼである前記〔1〕に記載の多孔質物品内部処理用組成物。

〔16〕ポリフェノール酸化作用を有する酵素が、ペルオキシダーゼ作用を有する酵素と過酸化水素を生成できるオキシダーゼの混合物である前記〔1〕に記載の多孔質物品内部処理用組成物。

15 〔17〕ポリフェノール酸化作用を有する酵素が、ミロセシウム (*Myrothecium*) 属菌類を培養して得られる酵素である前記〔1〕、〔15〕または〔16〕に記載の多孔質物品内部処理用組成物。

20 〔18〕ポリフェノール酸化作用を有する酵素が、シリンガルダジンを用いる活性測定でpH7.5以上のアルカリ側に至適反応pHを示す酵素である前記〔1〕、〔15〕乃至〔17〕のいずれかに記載の多孔質物品内部処理用組成物。

〔19〕希釈して使用する高濃度溶液として、または溶解して使用する粉末または造粒された粉末として調製された〔1〕乃至〔18〕のいずれか記載の多孔質物品内部処理用組成物。

25 〔20〕前記〔1〕乃至〔7〕、〔15〕乃至〔19〕のいずれかに記載の多孔質物品内部処理用組成物をそのまま、または希釈または溶解して多孔質物品中に含浸し、多孔質物品中で高分子化反応を行うことを特徴とする多孔質物品の処理方法。

〔21〕加圧及び／または減圧により含浸を行う前記〔20〕記載の多孔質

物品の処理方法。

〔22〕加圧を1～20気圧で実施する前記〔21〕記載の多孔質物品の処理方法。

〔23〕前処理または後処理として、芳香剤、消臭剤、防錆剤、難燃化剤、
5 抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウイルス剤、あるいは生物忌避剤から選ばれる少なくとも1種の薬剤を多孔質物品に塗布あるいは含浸する前記〔20〕乃至〔22〕のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

〔24〕薬剤が、金属塩、金属化合物、または金属錯体の溶液または微粉体である前記〔23〕記載の多孔質物品の処理方法。

10 〔25〕金属が、銅、砒素、亜鉛、クロム、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、マグネシウムまたは銀から選ばれる少なくとも1種の金属である前記〔24〕記載多孔質物品の処理方法。

〔26〕薬剤が、ホウ素塩、ホウ素系化合物、またはホウ素含有錯体の溶液または微粉体である前記〔23〕記載の多孔質物品の処理方法。

15 〔27〕薬剤が、植物由来の抽出物、抽出成分、または植物抽出成分と同等の構造を有する合成物である前記〔23〕記載の多孔質物品の処理方法。

〔28〕植物由来の抽出成分、または植物抽出成分と同等の構造を有する合成物が、トロポロン類、モノテルペン類、セスキテルペン類、ポリフェノール類、ナフタレン誘導体、長鎖脂肪族アルコール、アルデヒド類、またはア
20 リルイソチオシアネートである前記〔27〕記載の多孔質物品の処理方法。

〔29〕薬剤が、水酸基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基から選ばれる置換基を1つまたは複数有する芳香族化合物または環状化合物である〔23〕記載の多孔質物品の処理方法。

〔30〕多孔質物品が金属焼結体、鑄造品、合金、ダイカスト品、セラミックス、レンガ、コンクリート、木材、木質加工材、モミ、藁草、藁、竹材、または合成樹脂の発泡体である前記〔20〕乃至〔29〕のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

〔31〕多孔質物品に含浸する液中のフェノール性化合物及び／または芳香

族アミン化合物の濃度が0.1～30重量%である前記〔20〕乃至〔30〕のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

〔３２〕アルカリｐＨ域においてポリフェノール酸化作用を有する酵素を用いる前記〔２０〕乃至〔３１〕のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

- 5 [3 3] 多孔質物品中での高分子化反応が十分に進行する前に多孔質物品の洗淨を行い、調整された多孔質性を得る前記 [2 0] 乃至 [3 2] のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

〔34〕強度、耐磨耗性、耐候性、防錆性、難燃性、抗菌性、防腐蚀性、殺菌性、防虫性、殺虫性、抗ウィルス性、生物忌避性、接着性、薬剤徐放性、着色、寸法安定性、割れ防止性、消臭性、脱酸素性、調湿性、吸水性、撥水性、表面平滑性、生物親和性、イオン交換性、ホルムアルデヒド吸収性、薬剤溶脱防止性、または無機化合物の多孔質物品表面への移行防止性を付与する効果を有する前記〔20〕乃至〔33〕のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

- 15 [35] 前記[20]乃至[34]のいずれかに記載の方法で得られる多孔質物品処理物。

〔３６〕多孔質性を保持していることを特徴とする前記〔３５〕に記載の多孔質物品処理物。

20 図面の簡単な説明

第1図(A)は、実施例で減圧及び加圧含浸処理を行うのに使用した浸漬用容器の斜視図である。

第1図（B）は、含浸処理時における第1図（A）の浸漬用容器の断面図である。

- 25 第2図は、実施例19で使用した市販紙タオルを折り畳んで作成した箱の斜視図である。

詳細な説明

以下本発明について詳細に説明する。

[ポリフェノール酸化酵素]

本発明において多孔質物品に塗布あるいは含浸して高分子化反応を行う目的に使用される酵素は、ポリフェノール酸化作用を有するものであればよい。

- 5 このような酵素の例として、微生物、例えば真菌または細菌によって産生されるか、または植物によって産生されるカテコールオキシダーゼ、ラッカーゼ、ポリフェノールオキシダーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ、またはビリルビンオキシダーゼ等のポリフェノール酸化酵素が挙げられる。特に、高分子化反応を速やかに実施したい場合には、アルカリ pH においてポリフェノール酸化作用を有するものがより望ましい。
- 10

- また、酵素的な酸化による高分子化反応は、微生物あるいは植物由来のペルオキシダーゼ、リグニンペルオキシダーゼ、マンガンペルオキシダーゼ等のペルオキシダーゼ作用を有する酵素と過酸化水素を用いることでも実施可能である。過酸化水素の添加、供給は、直接過酸化水素溶液を添加する方法、
- 15 過酸化水素の代わりにパーボレート、パーカーボネート等の過酸化水素前駆体を用いる方法、あるいは過酸化水素を生成できるオキシダーゼとその基質を用いる方法がある。しかしながら、本発明の目的である多孔質物品に塗布あるいは含浸して高分子化反応を行って多孔質物品を処理するためには、多孔質物品中への処理液の浸透性をより高める必要があり、従って、塗布あるいは含浸処理前あるいは処理中の高分子化反応を抑制することが望ましい。
- 20

- しかしながら、過酸化水素あるいは過酸化水素前駆体と、ペルオキシダーゼ作用を有する酵素を混合したものは、処理剤溶液の状態で、直ちに酸化反応と高分子化反応が進行するため、本発明の目的での使用は困難である。しかしながら、ペルオキシダーゼ作用を有する物質と過酸化水素を生成できる
- 25 オキシダーゼの混合物を用いれば、酸素の供給が遮断された状態では、そのオキシダーゼの基質が存在していても、オキシダーゼが溶存酸素を利用することで生成する以上には過酸化水素を生成しないため、ペルオキシダーゼによるポリフェノールの酸化反応と高分子化反応はほとんど進行しない。従っ

て、こうしたペルオキシダーゼ作用を有する酵素と過酸化水素を生成できるオキシダーゼの混合物によっても、本発明の目的は達成することができる。

このような過酸化水素を生成できるオキシダーゼの例としては、グルコースオキシダーゼ、アルコールオキシダーゼ、グリセロールオキシダーゼ、アミンオキシダーゼ、アミノ酸オキシダーゼ、D-アミノ酸オキシダーゼ、アリルアルコールオキシダーゼ、アルデヒドオキシダーゼ、ガラクトースオキシダーゼ、ソルボースオキシダーゼ、ウレートオキシダーゼ、キサンチンオキシダーゼ、コレステロールオキシダーゼなどがあり、特に好ましいのはグルコースオキシダーゼ、アルコールオキシダーゼである。

- 10 本発明で使用するアルカリ pH 域でポリフェノール酸化作用を有する酵素としては、効率の良い高分子化反応の実施のために、ポリフェノール酸化反応の至適反応 pH が pH 7.5 以上のアルカリ側にあるものが望ましい。具体的には、このような酵素は、後述するシリングアルダジン (syringaldazine) を用いる活性測定において pH 7.5 以上のアルカリ側に至適反応 pH を有するものであることが望ましい。
- 15 また、本発明で使用するペルオキシダーゼ作用を有する酵素や過酸化水素を生成できるオキシダーゼは効率の良い高分子化反応の実施のために、至適反応 pH が pH 7.5 以上のアルカリ側にあるものが望ましい。

- 本発明の目的に使用される酵素を産生する微生物の例としては以下のものが挙げられる。
- 20

- 真菌としては、不完全菌亜門 (*Deuteromycotina*) に属する、アスペルギルス (*Aspergillus*)、ボトリティス (*Botrytis*)、ミロセシウム (*Myrothecium*)、エムベリシア (*Embellisia*)、ドレシュレラ (*Dreschlera*)、ペニシリウム (*Penicillium*)、ペスタロチア (*Pestalotia*)、リゾクトニア (*Rhizoctonia*)、トリコデルマ (*Tricoderma*)、アースロマイセス (*Arthromyces*)、ヒュミコーラ (*Humicola*)、ヴェルティシラム (*Verticillum*)、ウロクラジウム (*Ulocladium*)、カルダリオミセス (*Caldariomyces*)、スティルベラ (*Stilbella*)、サゲノメラ (*Sagenomella*)、スタキリジウム (*Stachylidium*)、
- 25

- 好ましくはアスペルギルス・ニドゥランス (*Aspergillus nidulans*)、ボトリティス・シネレア (*Botrytis cinerea*)、ミロセシウム・ロリダム (*Myrothecium roridum*)、ミロセシウム・ヴェルカリア (*Myrothecium verrucaria*)、ミロセシウム・プレストニ (*Myrothecium prestonii*)、ミロセシウム・ロイコトリカム (*Myrothecium leucotrichum*)、エムベリシア・アリ (*Embellisia alli*)、ドレシュレラ・ハロデス (*Dreschlera halodes*)、ペニシリウム・スクレロティオラム (*Penicillium sclerotiorum*)、ペニシリウム・ヤンチネルム (*Penicillium janthinellum*)、ペスタロチア・パルマラム (*Pestalotia palmarum*)、リゾクトニア・プラティコラ (*Rhizoctonia praticola*)、リゾクトニア・ソラニ (*Rhizoctonia solani*)、トリコデルマ・レシイ (*Tricoderma resii*)、トリコデルマ・ビリデ (*Tricoderma viride*)、アースロマイセス・ラモサス (*Arthromyces ramosus*)、ヒュミコーラ・インソレンス (*Humicola insolens*)、ヴェルティシラム・ダリー (*Verticillium dahliae*)、ヴェルティシラム・アロボアトラム (*Verticillium albo-atrum*)、ウロクラジウム・カルタルム (*Ulocladium chartarum*)、カルダリオミセス・フマゴ (*Caldariomyces fumago*)、スティルベラ・アニュラタ (*Stilbella annulata*)、スティルベラ・ブルビコーラ (*Stilbella bulbicola*)、スティルベラ・エリスロセファラ (*Stilbella erythrocephala*)、スティルベラ・ファラベセンス (*Stilbella flavescens*)、スティルベラ・フラビペス (*Stilbella flavipes*)、スティルベラ・サーモフィラ (*Stilbella thermophila*)、スティルベラ・s p. (*Stilbella sp.*)、サゲノメラ・ビリデ (*Sagenomella viride*)、サゲノメラ・s p. (*Sagenomella sp.*)、スタキリジウム・ビカラ (*Stachylidium bicolor*)、スタキリジウム・セオブロメ (*Stachylidium theobromae*)、スタキリジウム・s p. (*Stachylidium sp.*) に属する菌株を含む。これらの中で特に好ましいのはミロセシウム・ヴェルカリア SD3001 (*Myrothecium verrucaria* SD3001) (工業技術院生命工学工業技術研究所に FERM P-14955 として寄託され、国際寄託に移管されて受託番号 FERM BP-5520 が付与されている。)、ミロセシウム・ヴェルカリア IFO6113 (*Myrothecium verrucaria* IFO 6113)、またはミロセ

シウム・ロリダム SD3002 (*Myrothecium roridum* SD3002) (工業技術院生命工学工業技術研究所に FERM P-15255 として寄託され、国際寄託に移管されて受託番号 FERM BP-5523 が付与されている。) である。

- 他の好ましい真菌としては、担子菌亜門 (*Basidiomycotina*) に属する、
- 5 ロイロータス (*Pleurotus*)、レンティナス (*Lentinus*)、シゾフィラム (*Schizophyllum*)、アルミラリエラ (*Armillariella*)、フラムリナ (*Flammulina*)、アガリカス (*Agaricus*)、コプリナス (*Coprinus*)、ファネロカエテ (*Phanerochaete*)、フレビア (*Phlebia*)、ハイグロフォロプシス (*Hygrophoropsis*)、レンチテス (*Lenzites*)、メラノロイカ (*Melanoleuca*)、
- 10 フォリオタ (*Pholiota*)、ステレウム (*Stereumu*)、ポリポラス (*Polyporus*)、ポリポレルス (*Polyporellus*)、クルシブルム (*Crucibulum*)、ミクロポラス (*Microporus*)、フォミトプシス (*Fomitopsis*)、ピクノポラス (*Pycnoporus*)、コリビア (*Collybia*)、トラメテス (*Trametes*)、コリオラス (*Coriolus*)、デダレオプシス (*Daedaleopsis*)、リジドポラス (*Rigidoporus*)、フォメス
- 15 (*Fomes*)、ガノデルマ (*Ganoderma*)、トラキデルマ (*Trachyderma*)、ヒメノカエテ (*Hymenochaete*)、イノノタス (*Inonotus*)、プサチレラ (*Psathyrella*) が挙げられ、これらの中では好ましくはプロイロータス・コルヌコピエ (*Pleurotus cornucopiae*)、プロイロータス・オストレアタス (*Pleurotus osteratus*)、レンティナス・エドデス (*Lentinusedodes*)、シゾフィラム・
- 20 コミューン (*Schizophyllum commune*)、アルミラリエラ・メレア (*Armillariella mellea*)、フラムリナ・ベルティペス (*Flammulina velutipes*)、アガリカス・ビスポラス (*Agaricus bisporus*)、コプリナス・コマタス (*Coprinus comatus*)、コプリナス・シネレウス (*Coprinus cinereus*)、コプリナス・
- 25 コングレガタス (*Coprinus congregatus*)、コプリナス・プリカティリス (*Coprinus plicatilis*)、コプリナス・マクロリズス (*Coprinus macrorrhizus*)、ファネロカエテ・クリソスポリウム (*Phanerochaete chrysosporium*)、フレビア・ラジアータ (*Phlebia radiata*)、ハイグロフォロプシス・オウランテ
- ィアカ (*Hygrophoropsis aurantiaca*)、レンチテス・ベツリナ (*Lenzites*

betulina)、メラノロイカ・ベルルシペス (*Melanoleuca verrucipes*)、フ
 オリオタ・ナメコ (*Pholiota nameko*)、ステレウム・ヒルスダム (*Stereumu*
hirsutum)、ポリポラス・スクアモサス (*Polyporus squamosus*)、ポリポラ
 ス・ピンシタス (*Polyporus pinsitus*)、ポリポレルス・バディウス
 5 (*Polyporellus badius*)、クルシブルム・ラエベ (*Crucibulum laeve*)、ミ
 クロポラス・フラベリフォルミス (*Microporus flabelliformis*)、フォミト
 プシス・ピニコラ (*Fomitopsis pinicola*)、ピクノポラス・コシネウス
 (*Pycnoporus coccineus*)、コリビア・アセルバタ (*Collybia acervata*)、
 コリビア・マキュラタ (*Collybia maculata*)、トラメテス・オリエンタリス
 10 (*Trametes orientalis*)、トラメテス・ヴィローサ (*Trametes villosa*)、
 コリオラス・ヴェルシカラー (*Coriolus versicolor*)、コリオラス・ヒルス
 タス (*Coriolus hirsutus*)、デダレオプシス・トリカラー (*Daedaleopsis*
tricolor)、リジドポラス・ゾナリス (*Rigidoporus zonalis*)、フオメス・
 フォメンタリウス (*Fomes fomentarius*)、ガノデルマ・ルシダム (*Ganoderma*
 15 *lucidum*)、トラキデルマ・ツノダエ (*Trachyderma tsunodae*)、ヒメノカエ
 テ・ルビギノーサ (*Hymenochaete rubiginosa*)、イノノタス・ミカドイ (*Inonotus*
mikadoi)、プサチレラ・ムルティシマ (*Psathyrella multissima*)、プサチ
 レラ・ピルリフォルミス (*Psathyrella piluliformis*) に属する菌株である。

不完全菌亜門、担子菌亜門以外の他の好ましい真菌としては、子囊菌亜門
 20 (*Ascomycotina*) に属するポドスポラ (*Podospora*)、ノイロスポラ
 (*Neurospora*)、モノシリウム (*Monocillium*)、フザリウム (*Fusarium*)、
 接合菌亜門 (*Zygomycotina*) に属するムコール (*Mucor*)、リゾプス (*Rhizopus*)、
 好ましくは、ポドスポラ・アンセリナ (*Podospora anserina*)、ノイロスポ
 ラ・クラッサ (*Neurospora crassa*)、モノシリウム・インディカム (*Monocillium*
 25 *indicum*)、フザリウム・オキシスポルム (*Fusarium oxysporum*)、ムコール・
 ヒエマリス (*Mucor hiemalis*)、リゾプス・ニグリカンス (*Rhizopus nigricans*)、
 に属する菌株である。

いくつかの好ましい細菌には、アゾスピリウム (*Azospirillum*)、好・フ

ラベリフォルミス (*Microporus flabelliformis*)、フォミトプシス・ピニコ
 ラ (*Fomitopsis pinicola*)、ピクノポラス・コシネウス (*Pycnoporus coccineus*)、
 コリビア・アセルバタ (*Collybia acervata*)、コリビア・マキュラタ (*Collybia*
maculata)、トラメテス・オリエンタリス (*Trametes orientalis*)、トラメ
 5 テス・ヴィローサ (*Trametes villosa*)、コリオラス・ヴェルシカラー (*Coriolus*
versicolor)、コリオラス・ヒルスタス (*Coriolus hirsutus*)、デダレオブ
 シス・トリカラー (*Daedaleopsis tricolor*)、リジドポラス・ゾナリス
 (*Rigidoporus zonalis*)、フォメス・フォメンタリウス (*Fomes fomentarius*)、
 ガノデルマ・ルシダム (*Ganoderma lucidum*)、トラキデルマ・ツノダエ
 10 (*Trachyderma tsunodae*)、ヒメノカエテ・ルビギノーサ (*Hymenochaete*
rubiginosa)、イノノタス・ミカドイ (*Inonotus mikadoi*)、プサチレラ・
 ムルティシマ (*Psathyrella multissima*)、プサチレラ・ピルリフォルミス
 (*Psathyrella piluliformis*) に属する菌株である。

不完全菌亜門、担子菌亜門以外の他の好ましい真菌としては、子囊菌亜門
 15 (*Ascomycotina*) に属するポドスポラ (*Podospora*)、ノイロスボラ
 (*Neurospora*)、モノシリウム (*Monocillium*)、フザリウム (*Fusarium*)、
 接合菌亜門 (*Zygomycotina*) に属するムコール (*Mucor*)、リゾプス (*Rhizopus*)、
 好ましくは、ポドスポラ・アンセリナ (*Podospora anserina*)、ノイロスボ
 ラ・クラッサ (*Neurospora crassa*)、モノシリウム・インディカム (*Monocillium*
 20 *indicum*)、フザリウム・オキシスポルム (*Fusarium oxysporum*)、ムコール・
 ヒエマリス (*Mucor hiemalis*)、リゾプス・ニグリカンス (*Rhizopus nigricans*)、
 に属する菌株である。

いくつかの好ましい細菌には、アゾスピリウム (*Azospirillum*)、好まし
 くはアゾスピリウム・リポフェラム (*Azospirillum lipoferum*)、または、
 25 アクチノミセタレス目 (*Actinomycetales*)、たとえばストレプトミセス
 (*Streptomyces*)、好ましくはストレプトミセス・アンチビオティカス
 (*Streptomyces antibioticus*)、ストレプトミセス・スフェロイデス
 (*Streptomyces spheroides*)、ストレプトミセス・サーモヴィオラセウス

(*Streptomyces thermoviolaceus*)、または、アエロバクタ (*Aerobacter*)、好ましくはアエロバクタ・アエロゲネス (*Aerobacter aerogenes*) に属する菌株が含まれる。

他の好ましい細菌は、バチルス・アルカロフィラス (*Bacillus alcalophilus*)、バチルス・アミロリクエファシエンス (*Bacillus amyloliquefaciens*)、バチルス・ブレビス (*Bacillus brevis*)、バチルス・ファーマス (*Bacillus firmus*)、バチルス・リケニホルミス (*Bacillus licheniformis*)、バチルス・ズブチリス (*Bacillus subtilis*)、バチルス・ナットー (*Bacillus natto*)、バチルス・プミルス (*Bacillus pumilus*)、
10 バチルス・スファエリカス (*Bacillus sphaericus*)、バチルス・ステアロサーモフィラス (*Bacillus stearothermophilus*)、好ましくはバチルス・リケニホルミス (*Bacillus licheniformis*) である。

本発明で使用する酵素を含有するいくつかの好ましい植物には、カケノキ (*Acerpseudoplatanum*)、ヤムノキ (*Dioscorea*)、オクラ (*Abelmoschus*)、
15 グアバ (*Psidium*)、ヒマワリ (*Helianthus*)、ジャガイモ、リンゴ、カボチャ、キュウリ、小麦、大豆、アルファルファ、西洋ワサビなどを含む。

[酵素の調製]

本発明で使用する酵素は、前記の微生物、例えば真菌または細菌に属する菌株及びその変異株を培養して得られるほか、遺伝子操作菌を利用して調製
20 することも可能である。すなわち、前記酵素蛋白質をコードするDNA配列と宿主生物での酵素発現機能を有する適当なプロモーター、及びオペレーター、ターミネーターDNA配列と共に、宿主生物中でベクターを複製するための複製開始点を有するDNAベクターに挿入された発現ベクターを用いて形質転換された宿主細胞、または前記酵素蛋白質をコードするDNA配列
25 と宿主生物での酵素発現機能を有する適当なプロモーター、及びオペレーター、ターミネーターDNA配列と共に、宿主細胞DNAに組み込むことにより形質転換された宿主細胞を、酵素蛋白質の発現できる条件のもとに培養し、さらに酵素蛋白質を培地から回収する方法によっても調製することがで

きる。

本発明に係る酵素蛋白質をコードするDNA断片の取得のためには、前記の微生物、例えば真菌または細菌に属する菌株からのcDNAまたはゲノムライブラリを分離源とし、本発明に係る酵素蛋白質のアミノ酸配列に基づいて合成されたオリゴヌクレオチドをプローブとして目的のDNA断片を特定するか、または酸化酵素としての活性を発現するクローンを選択するか、または前記酵素蛋白質に対する抗体と反応する蛋白質を生産するクローンを選択するといった常法によって行うことができる。

本発明に係る酵素蛋白質は、前記の植物由来の種子、または果実、葉などからの抽出で調製することも可能である。

また、本発明に係る酵素蛋白質を得るための真菌または細菌に属する菌株及びその変異株の培養は、通常用いられる合成培地や有機炭素源及び有機窒素源を含む栄養培地が使用可能である。培養の場合、 Cu^{2+} イオンを金属塩として0.001mMから10mM、好ましくは0.01mMから1mMの濃度で添加することが望ましい。

本発明に係るポリフェノール酸化酵素が真菌または細菌の菌体外に分泌される場合は、培地中から周知の方法でこれを回収することができる。この回収手順には、遠心分離またはろ過、膜分離により培地から細胞を分離し、例えばイオン交換クロマトグラフィー等によるクロマトグラフィーを行うという一連の手順を含む。また、限外ろ過膜を用いる膜濃縮も有効である。酵素蛋白質が真菌または細菌の菌体内に蓄積される場合や植物組織内に存在する場合は、菌体組織や植物組織から、周知の方法でこれを回収することができる。この回収手順には、ホモジナイズによる組織の機械的破壊と、遠心分離またはろ過、膜分離により酵素蛋白質溶液を分離抽出し、例えばイオン交換クロマトグラフィー等によるクロマトグラフィーを行うという一連の手順を含む。また、限外ろ過膜を用いる膜濃縮も有効である。

[活性測定法]

本発明においては、ポリフェノール酸化作用を有する酵素蛋白質のポリフ

エノール酸化活性の測定は、20℃において、20ppmのシリンガルダジン(syringaldazine)、及び100mMのTris-HClバッファーもしくはリン酸カリウムバッファーを含む水溶液中で、至適反応pHでの反応を行い、525nmの吸光度を測定することで行った。そして、1分間に1μmolのシリンガルダジン

5 ジンを酸化する活性量を1ユニット（以下、Uと略す。）と定義した。

また、ペルオキシダーゼ作用を有する酵素のポリフェノール酸化活性の測定は、20℃において、20ppmのシリンガルダジン(syringaldazine)、20ppmの過酸化水素、及び100mMのTris-HClバッファーもしくはリン酸カリウムバッファーを含む水溶液中で、至適反応pHでの反応を行い、525nmの吸光度

10 を測定することで行った。そして、1分間に1μmolのシリンガルダジンを酸化する活性量を1ユニット（以下、Uと略す。）と定義した。

また、過酸化水素を生成できるオキシダーゼの活性測定は、20℃において、1～100mMのオキシダーゼの基質、20ppmのシリンガルダジン(syringaldazine)、1U/mlのペルオキシダーゼ、及び100mMのTris-HClバッファーもしくはリン酸カリウムバッファーを含む水溶液中で、至適反応pHでの反応を行い、525nmの吸光度を測定することで行った。そして、1分間に1μmolのシリンガルダジンを酸化する活性量を1ユニット（以下、Uと略す。）と定義した。

15

[フェノール性化合物及び芳香族アミン化合物]

20 本発明で高分子化する対象であるフェノール性化合物及び芳香族アミン化合物は、本発明で使用する酵素が酸化できる物質であればいかなる化合物も使用可能である。

このようなフェノール性化合物及び芳香族アミン化合物の具体的な例としては、リグニン、リグニンスルホン酸、フミン酸、ニトロフミン酸、タンニン、カテキン、没食子酸、ウルシオール、4-ヒドロキシシナミルアルコール、

25 ークマリン酸、p-ークマリン酸、コニフェリルアルコール、コニフェリルアルデヒド、フェルラ酸、エチルー3,4-ジヒドロキシケイ皮酸、3-ヒドロキシ-4-メトキシケイ皮酸、3,4-ジヒドロキシケイ皮酸、

3-ヒドロキシ-4-メトキシシンナムアルデヒド、バニリン、o-バニリン、バニラ酸、バニリルアルコール、o-バニリルアルコール、イソバニリルアルコール、バニリルアミン、バニリンアジン、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾニトリル、シリリングン酸、シナピルアルコール、シナピン酸、
5 シナピナルデヒド、ホモバニラ酸、ホモバニリルアルコール、ホモバニコニトリル、ヘスペリジン、クロロゲン酸、ヒノキチオール、ピロカテコール、
5 ハイドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、ピロガロール、ラウリルガレート、オクチルガレート、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、
10 2, 3-ジヒドロキシナフタレン、6, 7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンスルホン酸、アンスラロビン、アリザリン、キニザリン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 4-ジアミノベンゾフェノン、o-アニシジン、p-アニシジン、o-アミノフェノール、p-アミノフェノール、1, 2-ジアミノアンスラキノン、1, 4-ジアミノアンスラキノンな
15 どの化合物とこれらを誘導体化した化合物が挙げられる。

これらの化合物の他にも本発明で使用する酵素が酸化できる物質であれば、高分子化合物の原料として、あるいは重合開始剤として使用可能である。このような化合物の例は、ABTS (2, 2'-アゾビス (3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸))、ビリルビン、アスコルビン酸、イソアスコ
20 ルビン酸、ケルセチン、ルチン、グアイアコール、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、4-メトキシフェノール、ビフェノール、4, 4'-エチレンジアニリン、メチルヒドロキノン、エチルヒドロキノン、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、6-ヒドロキシ-2, 4, 5-トリアミノピリミジン、4, 5, 6-トリアミノピリミジン、2, 3-ジヒドロキシ
25 ピリダジン、3, 6-ジヒドロキシピリダジン、2, 3-ジヒドロキシピリジン、メチル-4-ヒドロキシ-3-メトキシ安息香酸、4, 5-ジアミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2, 3-ジアミノピリジン、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジヒドロキシ安息

香酸、3, 4-ジヒドロキシ-3-シクロブテン-1, 2-ジオン、3-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、3-アミノ-2-メトキシジベンゾフラン、2, 4-ジメトキシアニリン、2, 5-ジメトキシアニリン、3, 4-ジメトキシアニリン、2', 5'-ジメトキシアセトフェノン、3', 4'-ジメトキシアセトフェノン、1, 4-ジメトキシベンゼン、ベラトロール、2, 3-ジメトキシ安息香酸、2, 5-ジメトキシ安息香酸、ベラトル酸、ベラトルアルデヒド、ベラトリルアミン、ホモベラトル酸、ホモベラトリルアミン、ホモベラトロニトリル、3, 4-ジメトキシケイ皮酸、3, 4-ジメトキシシンナモニトリル、2, 3-ジメトキシフェノール、3, 4-ジメトキシフェノール、3, 4-ジメトキシベンジルアルコール、3, 4-ジメトキシフェネチルアミン、3, 4-ジメトキシスチレン、(3, 4-ジメトキシフェニル) 酢酸、(3, 4-ジメトキシフェニル) アセトニトリル、(3, 4-ジメトキシフェニル) アセトン、3-(3, 4-ジメトキシフェニル) プロピオン酸、3-(3, 4-ジメトキシフェニル) プロパノール、4-(3, 4-ジメトキシフェニル) 酪酸、3-(3, 4-ジメトキシフェニル) プロパノール、2-メトキシ-4-プロフェニルフェノール、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2-メトキシ-5-ニトロアニリン、4-メトキシ-2-ニトロアニリン、3-メトキシサリチル酸、アセチルサリチル酸、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、メチルガレート、プロピルガレート、3, 4, 5-トリメトキシアニリン、3, 4, 5-トリメトキシフェノール、トロポロン、プルプロガリン、サリチルアルドキシム、3-アミノ-5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3, 5-ジヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ-1-ナフタレンスルホン酸、プルプリン、2, 3-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシ-1, 4-アントラセンジオン、各種のアゾ系染料、及びこれらの化合物の誘導体である。

また、高分子化物の物性を調節する目的で、これらのフェノール性化合物

または芳香族アミン化合物を複数組み合わせることも可能である。

また、本発明によって高分子フェノール性化合物または芳香族アミン化合物を製造する際に、同様の反応経路によって高分子化されるキノン化合物を共存させることもできる。このようなキノン化合物の例は、アンスラキノ

5 ー2-スルホン酸、アンスラキノン-1, 5-ジスルホン酸、アンスラキノ

 ン-2, 6-ジスルホン酸、アンスラキノン-2-カルボン酸、1-アミノ

 アンスラキノン、2-アミノアンスラキノン、アンスラルフィン、アミノナ

 フトキノン、1, 8-ジヒドロキシアンスラキノン、カムフォキノン、デヒ

 ドロアスコルビン酸、2-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、イサチン、

10 5-ニトロイサチン、各種のアンスラキノン系染料である。また、オレイン

 酸、リノール酸などの不飽和脂肪酸、オレイルアルコールなどの不飽和アル

 コール、スクアレンなどの不飽和アルキル、または桐油、あまに油、ひまし

 油などの乾性油といった自動酸化される物質を共存させ、酵素反応と同時に

 空気酸化、重合を行うことも可能である。また、ケイ皮酸、シナナムアルデ

15 ヒド、シンナモニトリル、シンナミルアルコール、シンナミルアセテートな

 どの化合物、及びこれらを誘導体化した化合物等の不飽和側鎖を有する芳香

 族化合物も使用可能である。

[高分子化反応方法及びその利用]

本発明方法による、金属焼結体、鑄造品、合金、ダイカスト品、セラミッ

20 クス、レンガ、コンクリート、木材、木質加工材、モミ、藺草、藁、竹材、

 合成樹脂の発泡体といった多孔質物品処理において、ポリフェノール酸化作

 用を有する酵素とフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物の双

 方を含浸し、多孔質物品中で高分子化反応を行う場合、含浸前の処理液の状

 態ではゲル化または固化せず、含浸後の多孔質物品中で処理液が乾燥濃縮さ

25 れる際にゲル化及び固化が進行することが望ましい。このためのフェノール

 性化合物及び／または芳香族アミン化合物の多孔質物品処理時の溶液中の濃

 度は、0.01～50重量%、好ましくは0.1～30重量%である。また、反応温

 度は0～100℃、好ましくは10～70℃である。さらに、反応のpHは7.0～

12、好ましくは7.5～10である。また、使用する酵素活性濃度は1～10,000 U／リットル、好ましくは10～2,000U／リットルである。酵素活性濃度は、目的によって調整することが望ましい。すなわち、速やかな高分子化を達成したい場合には高い活性濃度で反応を行えばよい。一方、低い活性濃度で反応を行えば穏やかな高分子化反応が進行し、より均一な高分子物と多孔質物品の複合体を得ることができる。適当な重合度に至った時点での反応の停止は、NaOH、NH₃、Na₂CO₃、CaCO₃などのアルカリやアルカリ性塩の含浸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸、ホウ酸、有機酸などの酸の含浸、既知の酵素阻害剤の含浸、100℃、15分間といった加熱処理、あるいは、多孔質物品表面への塗装やフィルムなどによる包装による酸素供給の遮断によって実施できる。

また、多孔質物品中での酵素重合反応の効果をさらに増大させる目的で、ポリフェノール酸化作用を有する酵素と、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物、さらには不飽和脂肪酸、不飽和アルコール、不飽和アルキル化合物、乾性油といった不飽和化合物を共に、加圧／または減圧により多孔質物品中に含浸し、多孔質物品中で高分子化反応を行うことで、酵素あるいは自動酸化によるフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物の重合反応と、不飽和化合物の自動酸化に基づく重合反応を同時に行い、より強固な複合物を得ることが可能となるため、本発明は極めて有用である。

こうした目的で使用される不飽和化合物の多孔質物品処理時の溶液中の濃度は、0.001～60重量%、好ましくは0.01～40重量%である。

本発明によりポリフェノール酸化作用を有する酵素を多孔質物品に加圧／または減圧により含浸し、木材中に既に含まれているリグニンなどのポリフェノール化合物のように、多孔質物品中に既に含まれているポリフェノール化合物及び／または芳香族アミン化合物を多孔質物品中で高分子化することにより、例えば多孔質物品が木材の場合は、木材含浸処理後の乾燥工程での作業性の向上、木材蒸煮処理あるいは高温蒸気注入処理によるリグニン分解で低下した木材強度の向上、乾燥時あるいは凍結時の木材割れを防止する作

用の向上、木材中の嫌気性環境の維持あるいは向上による微生物の繁殖抑制が可能となるため、本発明は極めて有用である。

- また、多孔質物品中での酵素重合反応の効果をより増大させる目的で、ポリフェノール酸化作用を有する酵素と、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物を共に、加圧または減圧により多孔質物品中に含浸し、多孔質物品中で高分子化反応を行うことにより、ポリフェノール酸化作用を有する酵素が作用する物質を含有しない、もしくは含有量の少ない多孔質物品の有効な処理を可能とし、しかも、酵素的な高分子化反応は、主に多孔質物品内部で進行するため、反応液組成物構成物質の分子量が比較的低い状態、すなわち比較的低粘度の低い状態の処理液を用いて、多量の処理液を容易に含浸可能であり、本発明は極めて有用である。特に、多孔質物品中に、ポリフェノール酸化作用を有する酵素が作用できるリグニン等の物質が既に存在、固定化されている場合は、これが多孔質物品中での酵素作用によって、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物と反応、重合する結果、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物から生成する高分子物はより強固に多孔質物品中に固定化されるため、本発明は極めて有用である。

- リグニン、あるいはリグニンスルホン酸またはリグニンスルホン酸塩は、アルカリ蒸解パルプあるいは亜硫酸パルプの工程から生成した状態では、様々な水不溶性の固形成分を含有している。そのため、多孔質物品に対し、ポリフェノール酸化作用を有する酵素と、リグニン、あるいはリグニンスルホン酸またはリグニンスルホン酸塩を含浸し、多孔質物品中で高分子化反応を行う場合に、多孔質物品中への処理液の含浸量を増大させるためには、これらのパルプ廃液中の水不溶性の固形成分を除去することが望ましい。除去処理は、含浸処理を行う多孔質物品の種類、含浸処理の目的、除去に伴う経済性に応じて、遠心分離、ろ過、及び静置等の方法により実施することが望ましい。例えば、木材に対して加圧注入処理を行う目的では、ろ過によってパルプ廃液中の直径あるいは長径 $1\mu\text{m}$ 以上、望ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、より望ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上の大きさの水不溶性の固形成分を除去することが望まし

い。

- また、限外ろ過により脱塩・脱糖したもの、あるいは、さらに含浸性を高める目的で分子量0.5万～10万以下などのより低分子の画分を用いることも可能である。また、脱糖は酵母などの微生物によっても実施可能である。また、本発明の目的で使用するリグニン誘導体は、リグニンスルホン酸の他に、
- 5 リグニンまたはリグニンスルホン酸を、酢酸エステル化、プロピオン酸エステル化、カルボキシメチルエーテル化、2-ヒドロキシエチルエーテル化、2-アセトキシエチルエーテル化、2-ヒドロキシプロピルエーテル化、あるいはハロゲン化アルキルなどを用いてアルキル化したもの、ホルマリンによりヒドロキシメチル化したもの、ホルマリン、エポキシ化合物、イソシアナート化合物、アリル化合物、アセトンなどにより架橋したものや、架橋反応を他のフェノール性化合物、ポリフェノール化合物、芳香族アミン化合物などと共に行なったもの、中性サルファイト液などでさらにスルホン化したもの、加熱などの処理で脱スルホン化したもの、さらにこれらのリグニンま
- 10 たはリグニン誘導体を加水分解したものが使用可能であり、また、これらの混合物も使用可能である。

- 本発明において使用されるフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物の中で、特にリグニン、リグニンスルホン酸、フミン酸、ニトロフミン酸、タンニン、カテキン、没食子酸、ウルシオール、ヘスペリジン、ヒノキチオールなどの天然物もしくは天然物誘導体は、環境や人体への安全性が高いため有用性が高い。
- 20

- また、多孔質物品中での高分子化反応処理の前処理または後処理として、薬剤を多孔質物品に塗布あるいは含浸することも、極めて有効である。特に、薬剤を多孔質物品内部に封止する目的、特に、無機化合物の多孔質物品表面への移行を防止する目的で、薬剤を多孔質物品に塗布あるいは含浸する第1
- 25 段階と、ポリフェノール酸化作用を有する酵素と、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物の双方を、加圧または減圧により多孔質物品中に含浸する第2段階を経て実施する多孔質物品処理法は極めて有用である。

また、逆に、ポリフェノール酸化作用を有する酵素と、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物の双方を、加圧または減圧により多孔質物品中に含浸する第1段階と、薬剤とフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物との相互作用を利用して、薬剤を多孔質物品内部に固定する目的で、薬剤を多孔質物品に塗布あるいは含浸する第2段階を経て実施する多孔質物品処理法も、有効な薬剤処理法として極めて有用である。このような前処理または後処理との組合せにより、単にフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物を多孔質物品に含浸させた場合に比べ、本発明の方法によればフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物が酵素触媒反応によって多孔質物品中に重合固定されているため、薬剤をより強固に固定化することができる。

また、処理液を多孔質物品に含浸させた後、減圧処理を行い、処理液の一部を多孔質物品外に回収する方法や、処理された多孔質物品内部での重合反応が十分に進行する前に、多孔質物品の洗浄を水等を用いて行い、未重合物を除去することにより多孔質性の保持される程度を容易に調整することが可能である。このような多孔質性の保持、調整された処理物は、湿度調整能力、保水力、吸着能力、イオン交換能を保持しており、こうした能力を利用する様々な用途への利用が可能である。また、多孔質性の保持された処理物に対して、さらに、薬剤、ポリマー、プレポリマーを含浸させ、様々な複合された性質を有する多孔質物品を製造することが可能である。

本発明の目的で実施される加圧及び減圧は、処理液の含浸の困難な様々な種類の多孔質物品に十分な量の処理液を注入し、必要な処理効果を得るために、極めて重要である。加圧操作は、大気圧である1気圧から20気圧、より望ましくは3から15気圧の範囲で実施されるが、酵素の活性が失われないならば、より大きな圧力を加えることも可能である。また、減圧操作は、真空圧までの範囲でいかなる圧力でも実施可能であるが、含浸の困難な多孔質物品の有効な処理のためには、100～760mmHgの範囲での減圧が望ましい。また減圧操作は、多孔質物品に処理液を加える前に減圧を実施する前排気の

方式がより望ましい。また、多孔質物品中により多量に処理液を含浸させるために、これらの加圧操作及び減圧操作を組み合わせることも有効である。

- 多孔質物品が木材の場合、通常用いられる様々な、加圧及び減圧処理方法が使用可能であり、具体的には、充細胞法（ベセル法）、半空細胞法（ローリー法）、空細胞法（リュービング法）、複式真空法（ダブルバキューム法）、加減圧交替法（Oscillating Pressure Method）、脈動加圧法（Pulsation Pressure Method）、定常加圧法（Constant Pressure Method）、低速変動加圧法（Slow Pressure Change Method）及びこれらの操作を組み合わせた方法が適用可能である。また、インサイジング加工法もまた、含浸量を増大させるために適用可能である。また、含浸の困難な多孔質物品の前処理として、ローラー等を用いる圧縮処理、マイクロ波加熱、凍結処理、蒸煮処理、水蒸気処理、あるいは熱処理を行うことも有効である。元来、リグニンは木材の心材中に多く含有され、これにより腐朽菌や白蟻に対する抵抗性を増大させていることが知られている。従って、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物として、特にリグニンまたはリグニン誘導体を用い、これを木材保存剤として利用する場合、本発明の処理方法は、本質的に自然の生木の行っている腐朽菌や白蟻に対する防御方法を、あらゆる木材に対して工業的な処理方法として効率良く実施することを可能とするものである。
- 本発明において、多孔質物品処理の効果を増大する目的や、多孔質物品内部で重合したフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物による薬剤固定能や薬剤徐放能を有効に活用する目的で、様々な芳香剤、消臭剤、防錆剤、難燃化剤、抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウィルス剤、生物忌避剤等の様々な薬剤による処理が、前処理、同時処理、あるいは後処理として実施可能である。この目的で使用される薬剤は、既存の多くの薬剤が使用可能である。使用可能な薬剤は水溶性の薬剤のみならず、分散剤あるいは界面活性剤の添加により、O/W型あるいはW/O型のエマルジョンを形成するものや、微粉体として水溶液中に分散するものも利用可能である。

- こうした目的で使用される界面活性剤としては、例えば直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアルケニル硫酸塩、アミド硫酸塩、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を有し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドのうちの単独あるいは複数成分が付加したアルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩のような脂肪族硫酸化物、アルキル
- 5 スルホン酸塩、アミドスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、 α -オレフィン、ビニリデン型オレフィン及び内部オレフィンの各スルホン酸塩のような脂肪族スルホン酸塩、直鎖または分岐鎖のアルキルベンゼンスルホン酸塩のような芳香族スルホン酸塩、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を有し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレン
- 10 オキサイドのうちの単独あるいは複数成分が付加したアルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩またはアミド、 α -スルホ脂肪酸塩またはエステル、アミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニル酸性リン酸エステル、アルキルまたはアルケニルリン酸塩のごときリン酸エステル系界面活性
- 15 剤、スルホン酸型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を有し、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドのうちの単独あるいは複数成分が付加したアルキルまたはアルケニルエーテルあるいはアルコール、直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を有し、エチレンオキサイド、プロ
- 20 ピレンオキサイド及びブチレンオキサイドのうちの単独あるいは複数成分が付加したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルまたはアルケニルアミノオキサイド、テトラアルキルアンモニウム塩型カチオン界面活性剤などが挙げ
- 25 られる。また、分散剤は従来知られている多くのものが使用可能であり、特に、リグニン、リグニンスルホン酸、あるいはリグニンスルホン酸塩は、ポリフェノール酸化作用を有する酵素による高分子化反応の原料であるばかりでなく、これらの物質自体に薬剤分散作用があるため極めて有用である。

本発明で使用する上記の薬剤の内、抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウィルス剤、あるいは生物忌避剤として、銅、砒素、亜鉛、クロム、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、マグネシウム、あるいは銀の金属塩、金属化合物、あるいは金属錯体の溶液または微粉体を用いることができる。具体的には、陰イオン部分が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 BO_3^{3-} 、 PO_4^{3-} 、 $P_2O_7^{4-}$ 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 $B_4O_7^{2-}$ 、 BF_4^- から成る金属塩、ナフテン酸、オレイン酸、ステアリン酸、オクタン酸、酢酸、クエン酸、乳酸、酒石酸等のカルボン酸あるいはスルファミン酸と金属イオンとの化合物、金属酸化物、金属酸化物イオン、あるいはこれらの複合体、さらには水和物が挙げられる。また、他にも臭化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化マグネシウム、臭化カリウム、ヨウ化ナトリウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、ケイフッ化ナトリウム、ケイフッ化マグネシウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、セレン酸カリウムなども使用可能である。

また金属と錯体を形成するために添加される化合物として、従来知られている多くの化合物が使用可能である。例えば、ピロカテコール、没食子酸、ヒノキチオール、カテキン、ピロガロール、 o -フェニレンジアミン、 2 -アミノフェノールなどのフェノール性化合物または芳香族アミン化合物、エタン-1, 1-ジホスホン酸及びその誘導体、エタンヒドロキシー-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1, 2-ジカルボキシー-1, 2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸などのホスホン酸、 2 -ホスホノブタン-1, 2-ジカルボン酸、 1 -ホスホノブタン-2, 3, 4-トリカルボン酸、 α -メチルホスホノコハク酸などのホスホノカルボン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、 2 -アミノイソ酪酸、 β -アラニンなどのアミノ酸あるいはアミノ酸類似体、イミノジ酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのアミノポリ酢酸、ポリアクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸、無水マレイン酸共重合体、カルボキシメチルセルロースなどの高分子電解質、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコールなどの非解離高分子、ベンゼ

ンポリカルボン酸、シュウ酸、リンゴ酸、ジグリコール酸、コハク酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、グルコン酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、アジピン酸、ナフテン酸などの有機酸、ショ糖、ラクトースなど糖類のカルボキシメチル化物、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールのカルボキシメチル化物、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエチレンテトラミン、プロパノールアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、トリイソプロパノールアミン、ポリアリルアミンなどの有機アルカリ剤、トリアザシクロノナン、トリアザシクロドデカンなどの環状含窒素化合物やそのN-メチル化誘導体、フタロシアニンまたはポルフィリンやその親水性置換基を有する誘導体、デンプン、尿素、キトサン、 ϵ -ポリリジンなどの有機物質が挙げられる。

上記のヒノキチオールは、各種金属錯体または塩として使用可能であり、
15 具体的には、銅、砒素、亜鉛、クロム、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉄あるいは銀との錯体、またはナトリウム塩が挙げられる。特に、銅、砒素、亜鉛、クロム、ニッケルあるいは銀との錯体は、ヒノキチオールの作用に金属の作用を加えることができるため、極めて有用である。また金属粉末については、目的によって様々な
20 大きさの金属微粒子からなる粉末が使用できるが、例えば、木材に対して含浸処理を行う場合は、 $5\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、より望ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下の直径を有する微粒子からなる粉末が使用可能である。

また、金属塩、金属化合物、あるいは金属錯体による多孔質物品の処理は、ポリフェノール酸化酵素による多孔質物品の処理の前処理、後処理、同時処
25 理のいずれの処理方法であるか、ポリフェノール酸化酵素による重合反応を阻害する程度、酵素反応条件での溶解度、処理剤に混和したときの凝集・沈降の有無、処理の目的等に応じて、様々な方法で、あるいはそれらを様々な組み合わせで実施することができる。金属塩、金属化合物、または金属錯体

の処理液中の濃度は、使用する金属の有する生理活性の強度と処理の目的に応じて調整することが望ましいが、例えば、銅、ヒ酸、または亜鉛の場合は、通常0.01~500mM、好ましくは0.1~200mMである。また、ホウ素塩、ホウ素系化合物、あるいはホウ素含有錯体の溶液または微粉体も、難燃化剤、
 5 抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウィルス剤、あるいは生物忌避剤として使用可能であり、具体的には、ホウ酸、ホウ砂、ホウフッ化銅が挙げられる。

また、これらの薬剤以外にも通常使用される様々な殺菌剤、殺虫剤、あるいは防虫剤が本発明において使用可能である。

- 10 殺菌剤あるいは殺菌成分の具体的な例として、アザコナゾール、エタコナゾール、プロピコナゾール、プロモコナゾール、ジフェノコナゾール、イトラコナゾール、フルトリアホール、ミクロブタニル、フェネタミル、ペンコナゾール、テトラコナゾール、ヘキサコナゾール、テブコナゾール、イミベンコナゾール、フルシラゾール、リバビリン、トリアミホス、イサゾホス、
 15 トリアゾホス、イジンホス、フルオトリマゾール、トリアジメホン、トリアジメノール、ジクロブトラゾール、ジニコナゾール、ジニコナゾールM、ビテルタノール、エポキシコナゾール、トリチコナゾール、メトコナゾール、イブコナゾール、フルコナゾール、フルコナゾール・シス、シプロコナゾールなどのトリアゾール誘導体、ジクロロフルアニド（エウパレン）、トリフル
 20 ルアニド（メチルレウパレン）、シクロフルアニド、フォルペット、フルオロフォルペットなどのスルフォンアミド類、カルベンダジム、ベノミル、フベリタゾール、チアベンダゾール、またはこれらの塩類などのベンズイミダゾール類、チオシアネートメチルチオベンゾチアゾール、メチレンビスチオシアネートなどのチオシアネート類、C₁₁~C₁₄-4-アルキル-2,
 25 6-ジメチルモルホリン同族体（トリデモルフ）、（±）-シス-4-[3-(*t*-ブチルフェニル)-2-メチルプロピル]-2, 6-ジメチルモルホリン（フェンプロピモルフ、ファリモルフ）などのモルホリン誘導体、3-ヨード-2-プロピル-n-ブチルカルバメート、3-ヨード-2-プロ

ピル-*n*-ヘキシルカルバメート、3-ヨード-2-プロピルシクロヘキシルカルバメート、3-ヨード-2-プロピルフェニルカルバメート、*p*-クロロフェニル-3-ヨードプロパギルホルマール、3-ブロモ-2, 3-ジヨード-2-プロペニルエチルカルボナート (サンプラス)、1-[(ジヨードメチル) スルホニル]-4-メチルベンゼン (アミカル) などの有機ヨード化合物、プロノボルなどの有機ブロモ誘導体、*N*-メチルイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-*N*-メチルイソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-*N*-オクチルイソチアゾリン-3-オン、*N*-オクチルイソチアゾリン-3-オン (オクチリノン) などのイソチアゾリン類、シクロペンタイソチアゾリンなどのベンズイソチアゾリン類、1-ヒドロキシ-2-ピリジンチオン (またはそのナトリウム塩、鉄塩、マンガン塩、亜鉛塩など)、テトラクロロ-4-メチルスルフォニルピリジンなどのピリジン類、ジアルキルジチオカルバメートのナトリウム塩または亜鉛塩、テトラメチルジウラムジサルファイド (TMTD) などのジアルキルジチオカルバメート類、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル (クロロタロニル) などのニトリル類、テクタマー、プロノボル、ブルミドックスなどの活性ハロゲン原子を有する微生物剤、2-メルカプトベンゾチアゾール類、ダゾメットなどのベンズチアゾール類、クロルデン、ディルドリン、アルドリン、ヘプタクロルなどのシクロジエン類、*N*-ニトロソ-*N*-シクロヘキシルヒドロキシルアミンなどのニトロソ類、8-ヒドロキシキノリンなどのキノリン類、ベンジルアルコールモノ (ポリ) ヘミフォルマール、オキサゾリジン、ヘキサヒドロ-*s*-トリアジン、*N*-メチロールクロロアセトアミドなどのホルムアルデヒド生成物質、トリス-*N*-(シクロヘキシルジアゼニウムジオキシニート)トリブチル錫またはカリウム塩、ビス-(*N*-シクロヘキシル) ジアジニウムジオキシニ銅またはアルミニウムなどが挙げられる。

また、本発明において使用可能な殺虫剤、殺虫成分、防虫剤、あるいは防虫成分の具体的な例として、アジノフォス-エチル、アジノフォス-メチル、1-(4-クロロフェニル)-4-(*O*-エチル、*S*-プロピル) ホスホリ

ルオキシピラゾル(TIA-230)、クロロピリフォス、テトラクロロビンホス、
 クマフォス、デトメンーS-メチル、ジアジノン、ジクロロボス、ジメトエ
 ート、エトプロフォス、エトリムフォス、フェニトロチオン、ピリダフェン
 チオン、ヘプテノフォス、パラチオン、パラチオン-メチル、プロペタンホ
 5 ス、フォサロン、フォキシム、ピリムフォス-エチル、ピリミフォス-メチ
 ル、プロフェノフォス、プロチオフォース、スルプロフォス、トリアゾフォ
 ス、トルクロルフオンなどのリン酸エステル類、アルジカーブ、ベニオカー
 ブ、2-(1-メチルプロピル)フェニルメチルカルバメート、ブトカルボ
 キシム、ブトキシカルボキシム、カルバリル、カルボフラン、カルボスルフ
 10 アン、クロエトカルブ、イソプロカルブ、メトミル、オキサミル、ピリミカ
 ルブ、プロメカルブ、プロボクスル、チジカルブなどのカルバメート類、ア
 レトリン、アルファメトリン、ビオレスメトリン、シクロプロトリン、シフ
 ルトリン、デカメトリン、シハロトリン、シペルメトリン、デルタメトリン、
 α-シアノー3-フェニル-2-メチルベンジル-2, 2-ジメチル-2-
 15 (2-クロロ-2-トリフルオロメチルビニル)シクロプロパン-1-プロ
 パンカルボキシレート、フェンプロパトリン、フェンフルトリン、フェンバ
 レレート、フルシトリネート、フルムトリン、フルバリネート、ペルメトリ
 ン、エトフェンプロックス、レスメトリンなどのピレスロイド類、1-(6
 -クロロ-3-ピリジニル-メチル)-4, 5-ジヒドロ-N-ニトロ-1
 20 H-イミダゾール-2-アミン(イミダクロプリド)などのニトロイミノ及
 びニトロメチレン類などが挙げられる。

また、昆虫ホルモンまたはIGR(昆虫成長制御物質)及びその誘導体も
 使用可能である。これらの殺菌剤、殺虫剤、あるいは防虫剤は単独でも組み
 合わせても使用可能である。本発明において使用されるこのような殺菌剤、
 25 殺虫剤、あるいは防虫剤の多孔質物品の処理時の溶液中の濃度は、これら薬
 剤の有する生理活性の強度と処理の目的、溶解度に応じて調整することが望
 ましいが、0.0001~20重量%、好ましくは0.001~5重量%である。これ
 らの薬剤の多くは揮発性を有しているが、本発明による多孔質物品への薬剤

徐放性の付与、向上により、より長期間、薬剤効力を維持することが可能となり、極めて有用である。

- また、芳香剤、消臭剤、防錆剤、抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウイルス剤、あるいは生物忌避剤として、植物由来の抽出物、抽出成分、あるいは植物抽出成分と同等の構造を有する合成物を使用することができる。このような植物の具体例は、ヒノキ、青森ヒバなどの樹木、香草、カラシ、ワサビ、竹、イリオモテアザミ根茎、あるいはヤエヤマヤシ根などであり、これらの植物体を、粉碎、圧搾、煮沸、あるいは水蒸気蒸留などにより処理することで、抽出物や抽出成分を得ることが出来る。植物由来の抽出成分、あるいは植物抽出成分と同等の構造を有する合成物の具体的な例は、ヒノキチオールなどのトロポロン類、 α -ピネン、 β -ピネン、カンファ、メントール、リモネン、ボルネオール、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、 α -テルピネオール、テルピネン-4-オール、シネオールなどのモノテルペン類、 α -カジノール、 ϵ -ムロールなどのセスキテルペン類、カテキン、タンニンなどのポリフェノール類、2, 3, 5-トリメチルナフタレンなどのナフタレン誘導体、シトロネロールなどの長鎖脂肪族アルコール、シンナムアルデヒド、シトラール、ペリラアルデヒドなどのアルデヒド類、アリルイソチオシアネートなどのアリル化合物などが挙げられる。また、樹木を蒸し焼きすることで得られる木酢液も使用可能である。
- これらの抽出物、抽出成分、あるいは植物抽出成分と同等の構造を有する合成物は、元来、植物体内部に存在するものであるため、多孔質物品が木材、木質加工材、モミ、藺草、藁、あるいは竹材といった植物由来の物品である場合、さらにはポリフェノール酸化酵素が作用する高分子化反応の原料がリグニンあるいはリグニン誘導体といった植物由来成分である場合、重合物による多孔質物品中の空隙の封止作用に加えて、植物由来の抽出物、抽出成分、あるいは同等の構造を有する合成物とこれらの多孔質物品や反応原料との相互作用により、薬剤の溶脱抵抗性や徐放性といった望ましい効果を得ることが可能となり、極めて有用である。また、特に、これらの天然物の組合せに

よって製造される多孔質物品の処理物は、環境や人体に対する高い安全性や、生物親和性を有するため、様々な分野で多くの用途展開が可能であり、極めて有用である。

- また、防錆剤、抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウィルス剤、あるいは生物忌避剤として、水酸基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基から選ばれる置換基を1つあるいは複数有する芳香族化合物あるいは環状化合物を使用することができる。これらの芳香族化合物においても、上記の植物由来の抽出物、抽出成分、あるいは植物抽出成分と同等の構造を有する合成物の場合と同様の原理で、薬剤の溶脱抵抗性や徐放性といった望ましい効果を得ることが可能であり、本発明において極めて有用である。

- 水酸基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基から選ばれる置換基を1つあるいは複数有する芳香族化合物あるいは環状化合物の具体的な例は、*o*-フェニルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、*o*-クロロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール、4, 6-ジニトロ-*o*-クレゾール、ペンタクロロフェノール、2, 3, 5-トリクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェノール、モノクロロナフタレン、トリクロロナフタレン、テトラクロロナフタレン、2, 4, 5-トリクロロフェニルラウレートモノクロロナフタレン、クロロニトロフェノール、クロロニトロトルエン、*o*-ジクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、2, 4, 6-トリブロモフェノール、4-ブロモ-2, 5-ジクロロフェノール、ブロモ-*o*-フェニルフェネート、4-クロロフェニル-3-ヨードプロパギルホルマール、クレオソート油、塩素化テルペン、ブチルヒドロキシアニソール、ブチルヒドロキシトルエン、安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、イソプロピルなどのエステルなどである。また、デヒドロ酢酸、ソルビン酸も、抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウィルス剤、あるいは生物忌避剤として、本発明において使用可能である。

本発明の多孔質物品処理による寸法安定性、割れ防止性、調湿性、吸水性、

- 撥水性、表面平滑性の付与あるいは向上は、多孔質物品中に生成する高分子物の親水性あるいは疎水性を調整することで達成される。例えば、リグニンスルホン酸の高分子化物は多孔質物品中で親水性の高分子ゲルへと重合されるが、他の処理剤成分として、例えば不飽和脂肪酸、不飽和アルコール、不飽和アルキル化合物、乾性油などの不飽和化合物を併用することで疎水性を向上させることができる。また、水酸基の他に炭素数が1から22の飽和あるいは不飽和のアルキル側鎖を置換基として有する芳香族化合物、具体的にはウルシオールを、ポリフェノール酸化酵素によって重合される主成分として使用するか、あるいはリグニンやリグニン誘導体に添加して使用することでも疎水性を向上させることができる。

- また、水酸基及び／またはアミノ基の他に、ポリオキシエチレンまたはポリエチレンイミンを構造部分とする置換基を有するフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物を、ポリフェノール酸化酵素によって重合される主成分として使用するか、あるいはリグニンやリグニン誘導体に添加して使用することにより、処理後の多孔質物品の保水性を向上させることや、特に木材処理においては、寸法安定性、及び割れ防止性を付与あるいは向上させることが可能であり、極めて有用である。特に、リグニンやリグニン誘導体などのフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物をポリフェノール酸化酵素によって重合される主成分として使用する場合は、ポリオキシエチレン、ポリエチレンイミン、または炭素数が1から22の飽和あるいは不飽和のアルキル鎖を構造部分とする置換基を有する芳香族化合物を、重合物の物性の改変のための添加剤として使用可能である。

- なお、ポリオキシエチレンまたはポリエチレンイミンを構造部分とする置換基を有する芳香族化合物は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などを構造部分として有する芳香族化合物にエチレンオキシドあるいはエチレンイミンを作用させることにより得られる。また、バニリン、*o*-バニリン、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-フェニルプロピオンアルデヒドなどのアルデヒド基を芳香環上の置換基あるいは置換基の

官能基として有する芳香族化合物にポリエチレンイミンを作用させ、シッフ塩基を生成させることによって得ることができる。

本発明の多孔質物品処理によるイオン交換性の付与あるいは向上は、多孔質物品中に生成する高分子化物のアニオン性あるいはカチオン性を調整することで達成される。例えば、リグニンスルホン酸の高分子化物はカチオン交換能を有するため、木材、木質加工材、モミ、藁草、藁、竹材といった植物由来の多孔質物品のカチオン交換能を向上させることが可能である。また、アニオン交換能の付与あるいは向上のためには、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 4-ジアミノベンゾフェノン、*o*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、1, 2-ジアミノアンスラキノン、1, 4-ジアミノアンスラキノンなどのアミノ基を有する芳香族化合物、四級アンモニウム塩、あるいはポリエチレンイミンを構造部分とする置換基を有する芳香族化合物をリグニンあるいはリグニン誘導体に添加して使用することや、芳香族アミン化合物をポリフェノール酸化酵素により重合することで達成できる。

本発明の多孔質物品処理物は、多孔質物品内部あるいは多孔質物品が接する他の材料から外気中へのホルムアルデヒドの拡散を物理的に封止する能力を有している。また、上記のアニオン交換能の付与あるいは向上のための処理を行い、ホルムアルデヒドを処理剤中のアミノ基と反応させることによって、ホルムアルデヒド吸収性の付与あるいは向上が可能である。また、カテキンなどのポリフェノール物質は、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、アンモニア、さらにはタバコ臭などの悪臭物質との反応などにより、これらを消臭することが知られており、消臭を目的とした本発明の利用法として有用である。こうしたガス状物質との反応は、反応場の表面積が大きいほど効率よく進むため、本発明の多孔質物品処理方法を用いることで、消臭効果の高い物品を製造可能である。

本発明の多孔質物品処理による難燃性の付与あるいは向上のための薬剤には、従来知られている多くの難燃剤が使用可能であるが、例えば、Na、K、

Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Cu、Mn、Ni、Si、Sn、Pbなどの元素をカチオン部分に有する、リン酸塩、リン酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、炭酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、フッ化物、塩素化物、臭化物、水酸化物などが挙げられ、具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、メタホウ酸バリウム、酸化錫、赤リン、リン酸アンモニウムが挙げられる。特に、本発明のフェノール性化合物または芳香族アミン化合物として、リグニンスルホン酸を利用する場合、パルプ工場における蒸解プロセスが主に亜硫酸カルシウムあるいは亜硫酸マグネシウムにより行われる結果、得られるリグニンスルホン酸中には炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、あるいは水酸化マグネシウムなどの微粉末が存在している。本発明による多孔質物品処理により、これらの微粉末を難燃化剤として有効に利用することが可能であり、極めて有用である。

本発明の多孔質物品処理を利用して、例えば、木片、木粉、モミ、藁草、藁、竹材、繊維、紙、パルプなどの生分解性を有する天然物由来の材料から容器を製造することが可能である。これらの容器は目的に応じて、調湿性、吸水性、撥水性、表面平滑性、生物親和性、イオン交換性を調整することが望ましい。また、本発明は酵素的な重合方法を利用するため、人体、環境に対する安全性が高く、製造される容器は広範な分野での使用が可能である。

また、土壤中、コンポスト中などでの生分解性が求められる分野において特に有用であり、本発明の容器を、例えば園芸用ポットに用いれば、容器内で育苗可能であると共に、容器と一緒にそのまま地面に移植しても、容器は徐々に生分解するため、移植時の労力を削減することが可能である。

本発明の多孔質物品処理による着色は、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、カテコール、没食子酸、ケルセチンなどのポリフェノール酸化酵素が作用できる染料あるいは染料前駆体とポリフェノール酸化酵素を木材に作用させることにより、木材中で着色物質を生成すること、あるいは着色物質と木材中に既に含まれているリグニンなどのポリフェノール化合

物を木材中で複合高分子化し、木材を強固に染色・着色処理することにより達成される。なお、上記の木材染色・着色処理において、多くのポリフェノール酸化酵素は木材中の着色物質であるリグニンを漂白することが知られており、本発明の木材染色・着色処理は、酵素的な漂白と染色・着色処理を同時に
5 行うことができるため、工程の短縮、色調の向上が図られ極めて有用である。また、ポリフェノール酸化作用を有する酵素と、リグニン、またはリグニンスルホン酸、リグニンスルホン酸塩などのリグニン誘導体を木材処理に用いることで、木材の芯材部分と辺材部分の色調、色度の差を小さくし、より均一で、自然な風合いの着色を有する木材を得ることができる。

10 本発明の多孔質物品の処理剤は、前述のごとく、ポリフェノール酸化作用を有する酵素、ポリフェノール酸化酵素系の反応基質、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物、不飽和化合物、薬剤などを構成成分として含む組成物であるが、必要に応じてさらにpH調整剤、色素、高分子化合物、固形物などを含ませることができる。

15 本発明の多孔質物品の処理剤は、上記の組成物を粉末または造粒された粉末として混合することで一剤として調製することができる。造粒は、発塵性を抑えるための、あるいは処理剤の保存性や使用目的によっては使用上の利便性などの目的で行われる賦形であり、具体的には、マルメ造粒、押し出し造粒、流動造粒、遠心流動造粒等目的に応じて任意の造粒操作によって達成
20 することができる。この場合、処理剤中のポリフェノール酸化作用を有する酵素の保存安定性を向上させるため、酵素を他の処理剤成分とは別に酵素安定剤と共に造粒することも有効である。また、本発明の多孔質物品の処理剤は、使用時に希釈を行うことを前提とした高濃度溶液、あるいは希釈なしで使用できる濃度の溶液の何れの方法でも調製可能である。この場合、処理剤
25 組成物が使用前に酸化されることを防ぐため、処理剤保存時には処理剤を含む容器を密栓し、外気との接触を避けることが望ましい。また、処理剤の製造時に、脱気などにより酸化を抑制することがより望ましい。また、本発明の多孔質物品の処理剤を調製する場合、ポリフェノール酸化作用を有する酵

素を他の処理剤成分とは別に調製し、使用の直前に混合して使用することも可能である。

発明を実施するための最良の形態

- 5 以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。ただし、これらは単なる例示であり、本発明はこれらのみに限られるものではない。また、以下の実施例において%とは特に記載しない限り重量%を表す。

実施例 1 : 培養及び濃縮

- 10 0.5% グルコース及び0.1% NaNO_3 、1.34% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.3% KH_2PO_4 、0.1% NaCl 、0.2% ペプトン、20ppm 酵母エキス、0.01% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.1mM CuSO_4 からなる3リットルの培地に10% NaOH を加えてpHを8としたものを含む培養槽にミロセシウム・ヴェルカリア (*Myrothecium verrucaria*) SD3001 (受託番号 FERM BP-5520) を接種し、
- 15 28℃、3日間の振とう培養を行った。培養後、4℃での遠心分離により除菌された培養ブロス2.5リットルを得た。

- 次に、この培養ブロスの一部を、ミニタン・フィルターパケット (CAT. NO.: PTGCOMP04, ミリポア社製) を用いるミニタン限外ろ過システム (ミリポア社製) によって、分子量10,000以上の画分として濃縮した。これをさらに、
- 20 200ppm NH_4HCO_3 に対して透析後、凍結乾燥に供し、粗精製物を凍結乾燥物として得た。凍結乾燥物のポリフェノールオキシダーゼ活性は10U/mgであった。

実施例 2 : 培養及び濃縮

- 25 0.5% グルコース及び0.1% NaNO_3 、1.34% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.3% KH_2PO_4 、0.1% NaCl 、0.2% ペプトン、20ppm 酵母エキス、0.01% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.1mM CuSO_4 からなる3リットルの培地に10% NaOH を加えてpHを8としたものを含む培養槽に、ミロセシウム・ロリダム

(*Myrothecium roridum*) SD3002 (受託番号 FERM BP-5523) を接種し、28℃、3日間の振とう培養を行った。培養後、4℃での遠心分離により除菌された培養ブロス2.5リットルを得た。

次に、この培養ブロスの一部を、ミニタン・フィルターパケット (CAT. NO. : PTGCOMP04, ミリポア社製) を用いるミニタン限外ろ過システム (ミリポア社製) によって、分子量10,000以上の画分として濃縮した。

これをさらに、200ppm NH_4HCO_3 に対して透析後、凍結乾燥に供し、粗精製物を凍結乾燥物として得た。凍結乾燥物のポリフェノールオキシダーゼ活性は8U/mgであった。

10

実施例 3 : 木材処理

実施例 1 記載の凍結乾燥物 (10U/mg) を30ppm、及び市販リグニンスルホン酸 (LSA) を5%、0.04M 硫酸銅、さらに0.08M エチレンジアミン (EDA) を含む木材処理用の反応液を調製し、スギ木片 (3cm×3cm×2cm、木口面が3cm×3cm) に対して減圧含浸処理を行った。なお、pHの調整には、水酸化ナトリウムもしくは硫酸を使用した。

また、減圧含浸操作は、処理液中にスギ木片を浸漬した後に650~700mm Hgでの減圧を1時間実施し、さらに浸漬したまま常圧に30分間置くという簡便法によって行った。この減圧含浸操作により、充分量の処理液 (10から14g 量) が注入されていることを、含浸操作の前後の木片重量の測定により確認した。

さらに、含浸処理を終えた木片を28℃の恒温室に5日間置き、乾燥と高分子化反応を行った後に、それぞれの木片に水200mlを加え、水面下に木片を沈めた状態で、マグネチックスターラーを用いて回転子を回転させ、25±3℃で8時間の攪拌を行うことで、溶脱操作を行った。そして、溶脱操作後の水 (溶脱液) について、280nmでの吸光度を測定することでリグニンスルホン酸の溶脱量を、また、PAN (1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol、アルドリッチ・ケミカル・カンパニから入手) を用いる錯体形成と吸光分析を行うこと

で薬剤の溶脱量を算出した。その結果を表1に示す。また、対照として、ポリフェノール酸化酵素が存在しない場合などの結果も併せて表1に示す。

- ポリフェノール酸化酵素とリグニンスルホン酸を用いる木材圧力処理により、効果的な薬剤注入と固定が可能であること、pH 8以上のアルカリ側において特にその効果が大きいことが判明した。

表1

木材処理用反応液組成物		酵素の有無	処理液のpH	溶脱率(%)	
LSA	使用薬剤とその濃度			LSA	銅
5%	0.04M CuSO ₄ + 0.08M EDA	有	7.0	38.2	42.1
5%	0.04M CuSO ₄ + 0.08M EDA	無	7.0	43.6	52.1
5%	0.04M CuSO ₄ + 0.08M EDA	有	7.5	12.6	12.2
5%	0.04M CuSO ₄ + 0.08M EDA	無	7.5	38.3	41.5
5%	0.04M CuSO ₄ + 0.08M EDA	有	8.2	0.7	3.5
5%	0.04M CuSO ₄ + 0.08M EDA	無	8.2	13.2	29.8
5%	-	有	8.5	0.4	—
5%	-	無	8.5	55.2	—
—	0.04M CuSO ₄	無	4.1	—	58.5

実施例4：木材処理

- 実施例1記載の凍結乾燥物(10U/mg)を30ppm、及び市販リグニンスルホン酸(LSA)を5%、さらに様々な薬剤を含む木材処理用の反応液を調製し、実施例3と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾燥・高分子化反応、溶脱処理を行った。なお、水溶性の低い薬剤については、リグニンスルホン酸水溶液を60～90℃に加温した後薬剤を添加し、さらにボルテックス・ミキサーにより薬剤を懸濁、分散あるいは溶解させた後、25℃に冷却し、ここにポリフェノールオキシダーゼ凍結乾燥物を添加することにより処理液を調製した。

そして、溶脱操作後の水(溶脱液)について、280nmでの吸光度を測定してリグニンスルホン酸の溶脱量を、また、PAN(1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol、アルドリッチ・ケミカル・カンパニから入手)もしくはキナリザリン(和光純薬工業㈱から入手)を用いる錯体形成と吸光分析、HPLCもし

くはガスクロマトグラフィーを用いる分離・同定・定量、または原子吸光分析を行って薬剤の溶脱量を算出した。使用した薬剤が280nmでの吸収を有する場合は、前記の方法で濃度を測定した薬剤の280nmにおける吸光度を算出し、溶脱液の280nmでの吸光度から薬剤による影響分を除算して、リグニンスルホン酸の濃度を算出した。含浸処理時に注入されたリグニンスルホン酸及び薬剤の量を100%として、溶脱量を比較した。その結果を表2に示す。

ポリフェノール酸化酵素とリグニンスルホン酸を用いる木材圧力処理により、効果的な薬剤注入と固定が可能であること、pH 8以上のアルカリ側において特にその効果が大きいことが明らかとなった。また、ポリフェノール酸化酵素が存在しない場合（対照）の結果を表3に示す。

表 2 : 酵素存在下での溶脱率

使用薬剤とその濃度	処理液の pH	溶脱率(%)	
		LSA	薬剤
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDTA*	8.5	5.9	10.4 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDTA*	7.5	12.2	19.7 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDTA*	7.0	20.3	28.8 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M ニトリロ三酢酸	8.2	4.3	5.5 (銅)
0.04M 炭酸銅 + 0.08M EDA	8.2	0.6	2.6 (銅)
0.04M ZnSO_4 + 0.08M EDA	8.2	0.9	3.1 (亜鉛)
0.04M NiCl_2 + 0.08M EDA	8.2	1.1	3.8 (ニッケル)
1 %ホウ酸	8.6	0.7	25.1 (ホウ素)
1000ppm ヒノキチオール	8.5	0.6	3.1
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M CuSO_4	8.1	0.7	3.3 (H**)
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M Ag_2SO_4	8.5	0.8	3.0 (H**)
500 ppm (1R)-(+)- α -ピネン	8.5	0.6	0.3
500 ppm α -テルピネオール	8.5	0.7	0.6
500 ppm (1R,2S,5R)-(-)-メントール	8.5	0.5	0.2
500 ppm シネオール	8.5	0.5	0.2
1000 ppm (+)-カテキン $\cdot\text{H}_2\text{O}$	8.8	2.7	2.8
500 ppm タンニン酸	8.7	3.8	4.0
10 ppm 2,3,5-トリメチルナフタレン	8.5	0.8	0.1
100 ppm β -シトロネロール	8.5	0.7	0.4
100 ppm シトラール	8.5	2.5	1.8
100 ppm シンナムアルデヒド	8.5	1.5	0.7
100 ppm アリルイソチオシアネート	8.5	3.5	2.2
200 ppm o-フェニレンジアミン	8.5	1.0	0.2
200 ppm 1,3,5-トリクロロベンゼン + T***	8.5	2.3	0.2
100 ppm 2,4,6-トリブロモフェノール + T***	8.5	2.2	0.1

* EDTA ; エチレンジアミン四酢酸

** H ; ヒノキチオール

5 *** T ; Tween80を500ppmの濃度で使用

表 3 : 酵素非存在下での溶脱率 (対照)

使用薬剤とその濃度	処理液の pH	溶脱率(%)	
		LSA	薬剤
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDTA*	8.5	26.5	30.1 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M ニトリロ三酢酸	8.2	24.1	30.3 (銅)
0.04M 炭酸銅 + 0.08M EDA	8.2	12.0	25.6 (銅)
0.04M ZnSO_4 + 0.08M EDA	8.2	15.3	14.9 (亜鉛)
0.04M NiCl_2 + 0.08M EDA	8.2	16.6	17.2 (ニッケル)
1 %ホウ酸	8.6	22.1	32.3 (ホウ素)
1000ppm ヒノキチオール	8.5	24.2	14.4
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M CuSO_4	8.1	23.0	19.5 (H**)
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M Ag_2SO_4	8.5	19.0	17.8 (H**)
500 ppm (1R)-(+) - α -ピネン	8.5	22.8	7.3
500 ppm α -テルピネオール	8.5	24.5	9.1
500 ppm (1R,2S,5R)-(-)-メントール	8.5	27.4	7.5
500 ppm シネオール	8.5	25.7	6.2
1000 ppm (+)-カテキン・ H_2O	8.8	23.4	11.3
500 ppm タンニン酸	8.7	24.2	21.0
10 ppm 2,3,5-トリメチルナフタレン	8.5	23.3	5.6
100 ppm β -シトロネロール	8.5	25.4	6.8
100 ppm シトラール	8.5	23.4	7.1
100 ppm シンナムアルデヒド*	8.5	22.1	8.5
100 ppm アリルイソチオシアネート	8.5	26.3	7.5
200 ppm o-フェニレンジアミン	8.5	16.5	5.3
200 ppm 1,3,5-トリクロロベンゼン + T***	8.5	21.6	5.4
100 ppm 2,4,6-トリプロモフェノール + T***	8.5	20.3	5.1

* EDTA ; エチレンジアミン四酢酸

** H ; ヒノキチオール

5 *** T ; Tween80を500ppmの濃度で使用

なお、(1R)-(+) - α -ピネン、(1R, 2S, 5R)-(-)-メントール、シネオール、(+)-カテキン・ H_2O 、タンニン酸、2, 3, 5-トリメチルナフタレン、 β -シトロネロール、シトラール、シンナムアルデヒド、アリルイソチオシアネートはアルドリッチ・ケミカル・カンパニから、炭酸銅 (炭酸銅 (II) 一水和物)、硫酸銅、硫酸亜鉛、

塩化ニッケル、ホウ酸、硫酸銀は和光純薬工業㈱から、ヒノキチオール、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、2, 4, 6-トリブロモフェノールは東京化成工業㈱からそれぞれ入手した。

5 実施例 5 : 木材処理

実施例 2 記載の凍結乾燥物 (8U/mg) を 40ppm、及び市販リグニンスルホン酸 (LSA) を 5%、さらに様々な薬剤を含む木材処理用の反応液を調製し、実施例 3 及び 4 と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾燥・高分子化反応、溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたリグニンスルホン酸及び薬剤の量を 100% として、溶脱量を比較した。その結果を表 4 に示す。

実施例 3 及び 4 と同様に効果的な薬剤注入と固定が可能であること、pH 8 以上のアルカリ側において特にその効果が大きいことがわかる。

表 4

使用薬剤とその濃度	処理液の pH	溶脱率 (%)	
		LSA	薬剤
0.04M CuSO ₄ + 0.01M EDTA	8.2	3.9	6.4 (銅)
0.04M CuSO ₄ + 0.01M EDTA	7.5	23.3	21.1 (銅)
1000ppm ヒノキチオール	8.5	2.2	7.2
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M CuSO ₄	8.2	2.1	5.6 (H)
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M Ag ₂ SO ₄	8.5	2.6	5.8 (H)
1000 ppm (+)-カテキン・H ₂ O	8.8	5.2	6.6
500 ppm タンニン酸	8.7	6.8	8.7

15 実施例 6 : 木材処理

ポリフェノール酸化酵素として市販のビリルビンオキシダーゼ (凍結乾燥物) (Sigma から入手) を用い、実施例 3 及び 4 と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾燥・高分子化反応、溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたリグニンスルホン酸及び薬剤の量を 100% として、溶脱量を比較した。その結果を表 5 に示す。

実施例 3 及び 4 と同様に効果的な薬剤注入と固定が可能であること、pH

8以上のアルカリ側において特にその効果が大きいことがわかる。

表5

使用薬剤とその濃度	処理液の pH	溶脱率(%)	
		LSA	薬剤
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDTA	8.5	7.2	12.5 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDTA	7.5	15.4	23.5 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDTA	7.0	25.1	29.5 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDA	8.1	2.0	5.3 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDA	7.5	12.5	13.8 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M ニトロ三酢酸	8.2	6.8	5.7 (銅)
0.04M 炭酸銅 + 0.08M EDA	8.2	1.6	4.1 (銅)
0.04M ZnSO_4 + 0.08M EDA	8.2	1.2	3.3 (亜鉛)
0.04M NiCl_2 + 0.08M EDA	8.2	1.4	4.1 (ニッケル)
1 %ホウ酸	8.6	3.7	26.2 (ホウ素)
1000ppm ヒノキチオール	8.5	1.7	5.4
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M CuSO_4	8.1	1.9	5.5 (H)
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M Ag_2SO_4	8.5	2.4	5.4 (H)
500 ppm (1R)-(+) α -ピネン	8.5	1.0	1.2
500 ppm α -テルピネオール	8.5	1.1	1.4
500 ppm (1R,2S,5R)-(-)-メントール	8.5	2.8	1.3
500 ppm シネオール	8.5	0.8	0.6
1000 ppm (+)-カテキン $\cdot \text{H}_2\text{O}$	8.8	4.4	6.3
500 ppm タンニン酸	8.7	6.6	8.3
10 ppm 2,3,5-トリメチルナフタレン	8.5	2.4	0.3
100 ppm β -シトロネロール	8.5	2.9	0.8
100 ppm シトラール	8.5	7.9	6.0
100 ppm シンナムアルデヒド	8.5	5.4	2.1
100 ppm アリルイソチオシアネート	8.5	8.5	7.8
200 ppm o-フェニレンジアミン	8.5	2.5	0.6
200 ppm 1,3,5-トリクロロベンゼン + T	8.5	3.5	0.3
100 ppm 2,4,6-トリブロモフェノール + T	8.5	3.3	0.3

実施例7：木材処理

- 5 ポリフェノール酸化酵素系として、ペルオキシダーゼを5U/ml、及びアルコールオキシダーゼを5U/ml、さらにメタノールを1%の濃度で使用し、実

施例 3 及び 4 と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾燥・高分子化反応、溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたリグニンスルホン酸及び薬剤の量を 100% として、溶脱量を比較した。その結果を表 6 に示す。表 6 から効果的な薬剤注入と固定が可能であることがわかる。

- 5 なお、ペルオキシダーゼは西洋ワサビ由来品 (Type II, Sigma から入手)、アルコールオキシダーゼはキャンディダ・ボイジニ (*Candida boidini*) 由来品 (Boehringer Mannheim Biochemica から入手) を使用した。

表 6

使用薬剤とその濃度	処理液の pH	溶脱率 (%)	
		LSA	薬剤
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDTA	8.5	10.9	15.2 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M EDA	8.1	5.2	10.3 (銅)
0.04M CuSO_4 + 0.01M ニトリロ三酢酸	8.2	10.1	7.7 (銅)
0.04M 炭酸銅 + 0.08M EDA	8.2	3.8	5.0 (銅)
0.04M ZnSO_4 + 0.08M EDA	8.2	4.4	8.1 (亜鉛)
1 % ホウ酸	8.6	5.6	27.5 (ホウ素)
1000ppm ヒノキチオール	8.5	4.5	6.2 (H)
1000 ppm (+)-カテキン・ H_2O	8.8	5.3	8.7
500 ppm タンニン酸	8.7	9.2	10.3

10 実施例 8 : 木材処理

- 実施例 1 記載の凍結乾燥物を 30ppm、市販リグニンスルホン酸 (LSA) を 5%、さらに桐油を 2000ppm 含む木材処理用の反応液を調製し、実施例 3 及び 4 と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾燥・高分子化反応、溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたリグニンスルホン酸及び薬剤の量を 100% として、溶脱量を比較した。その結果は表 7 に示すとおりであり、薬剤固定性のさらなる向上が認められた。
- 15

表7

使用薬剤とその濃度	処理液の pH	溶脱率(%)	
		LSA	薬剤
0.04M CuSO_4 + 0.08M EDA	8.1	1.5	4.4 (銅)
0.04M ZnSO_4 + 0.08M EDA	8.2	1.0	3.0 (亜鉛)
0.04M NiCl_2 + 0.08M EDA	8.2	1.0	3.5 (ニッケル)
1000ppm ヒノキチオール	8.5	1.1	0.5
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M CuSO_4	8.1	1.0	0.6 (H)
500 ppm (1R)-(+)- α -ピネン	8.5	0.7	0.2
500 ppm α -テルピネオール	8.5	0.6	0.3
500 ppm (1R,2S,5R)-(-)-メントール	8.5	0.6	0.4
500 ppm シネオール	8.5	0.5	0.2
100 ppm β -シトロネロール	8.5	1.7	0.2
100 ppm シンナムアルデヒド	8.5	1.9	0.2
100 ppm アリルイソチオシアネート	8.5	2.1	1.3
200 ppm 1,3,5-トリクロロベンゼン+T	8.5	1.2	0.2

実施例 9 : 木材処理

- 5 ワサビの根茎部10gをミキサーにより破碎後、水を10ml加え、これを布巾でろ過することでワサビ抽出液を得た。実施例 1 記載の凍結乾燥物を30ppm、市販リグニンスルホン酸(LSA)を5%、さらに前記のワサビ抽出液を5%含む木材処理用の反応液を調製し、実施例 3 と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾燥・高分子化反応、溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたリグニンスルホン酸の量を100%として、溶脱量を算出したところ、木材内部での重合反応の進行の結果、リグニンスルホン酸の溶脱量は3.2%に留まっており、ワサビ抽出物を含有する木材処理物が得られることが示された。

実施例 10 : 木材処理

- 15 実施例 1 記載の凍結乾燥物を30ppm、市販リグニンスルホン酸を5%、さらに様々な薬剤を含む木材処理用の反応液を調製し、実施例 3 及び 4 と同様にスギ木片 (3cm×3cm×2cm、木口面が3cm×3cm) に対する減圧 (前排

気) 及び加圧含浸処理を行った。

- 減圧及び加圧は、圧力反応器（5リットル容）内に第1図に示した浸漬用容器をセットした後、まず、真空ポンプを用いて600～720mmHg、30分間の前排気を行い、次に装置全体を傾けて処理液を木材側に流入させることにより処理液中への木材の浸漬を行い、さらに高圧窒素ガスを流入させ、10気圧、1時間の加圧を行った。

- 含浸処理後の木片は、さらに実施例3及び4と同様に乾燥・高分子化反応と溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたリグニンスルホン酸及び薬剤の量を100%として、溶脱量を比較した。その結果は表8に示すとおりであり、効果的な薬剤注入と固定が可能であることがわかる。

表8

使用薬剤とその濃度	酵素の有無	処理液のpH	溶脱率(%)	
			LSA	薬剤
—	無	8.5	26.3	—
—	有	8.5	0.3	—
0.04M CuSO ₄ + 0.08M EDA	有	8.1	0.6	3.0 (銅)
0.04M ZnSO ₄ + 0.08M EDA	有	8.2	0.8	2.8 (亜鉛)
0.04M NiCl ₂ + 0.08M EDA	有	8.2	0.9	3.2 (ニッケル)
1000ppm ヒノキチオール	有	8.5	0.4	2.3
1000ppm ヒノキチオール + 0.01M CuSO ₄	有	8.1	0.4	2.5 (H)
1000 ppm (+)-カテキン・H ₂ O	有	8.8	2.1	2.0
500 ppm タンニン酸	有	8.7	2.3	3.1

実施例 11：木材処理物の抗菌性試験

- 500ml容のガラス・ビーカーを培養器に用い、4%グルコース、1.5%麦芽抽出物、0.3% ペプトン、2%寒天を含む100mlの寒天培地（pH6.5）に、腐朽菌であるオオウズラタケ (*Tyromyces palustris*) FEPRI 0507もしくはカワラタケ (*Coriolus versicolor*) FEPRI 1030（ともに、農林水産省森林総合研究所より入手）を接種し、26℃、1週間の培養を行った。このようにして得られた培養菌の上に、実施例10において得られた溶脱処理後の木

- 片を、カワラタケでは直接に、オオウズラタケでは殺菌した約1mmの厚さの耐熱性プラスチックの網を置きその上に、繊維方向を垂直にして載せ、26℃で12週間置くことで抗菌操作を行った。なお、抗菌操作の前に、実施例10において得られた溶脱処理後の木片を60℃の乾燥器中に48時間置き、さらに
- 5 30分間デシケータ中に置くことで十分に乾燥させた後、抗菌操作前の重量を測定した。抗菌操作終了後、木片を培養器から取り出し、表面の菌糸を十分に取り除き、約24時間風乾した後、前記と同様に、乾燥器とデシケータを用いて十分に乾燥させてから重量を測定し、抗菌操作前の重量と比較して、重量減少率を算出した。その結果を表9に示す。本発明の木材処理方法により、
- 10 抗菌性の付与が可能であることが示された。

表9

LSAの有無	木材の処理条件			重量減少率(%)	
	使用薬剤とその濃度	酵素の有無	処理液のpH	オオウズラタケ	カワラタケ
有	—	無	8.5	38.8	30.5
有	—	有	8.5	25.1	22.4
有	0.04M CuSO ₄ +0.08M EDA	有	8.1	3.9	1.1
有	0.04M ZnSO ₄ +0.08M EDA	有	8.2	5.3	3.1
有	0.04M NiCl ₂ +0.08M EDA	有	8.2	1.6	0.7
有	1000ppmヒノキチオール	有	8.5	2.2	1.5
有	1000ppmヒノキチオール+0.01M CuSO ₄	有	8.1	0.8	0.4
有	1000 ppm (+)-カテキン・H ₂ O	有	8.8	9.9	8.3
有	500 ppm タンニン酸	有	8.7	12.9	10.8
無処理				45.3	33.5

実施例12：木材処理

- 実施例1記載の凍結乾燥物を30ppm、市販リグニンスルホン酸(LSA)を2%含む木材処理用の反応液を調製し、実施例10と同様にスギ木片の減圧及び加圧含浸処理と乾燥・高分子化反応を行った。なお、反応液のpHは8.5に調整した。次に、0.4%(W/V)ポリエチレンジイミン (アルドリッチ・ケミカル・カン
- 15

パニから入手、平均分子量700) と0.02M硫酸銅を含む水溶液を調製し、前記の木片に対して実施例10と同様の減圧及び加圧含浸処理を行うことにより2段階目の含浸操作を行った。こうして得られた処理木材を6日間風乾した後、実施例3と同様の溶脱処理を行い、含浸処理時に注入された銅イオンの量を100%として、溶脱量を算出したところ、銅イオンの溶脱量は1.2%に留まっていた。木材内部でのリグニンスルホン酸の重合・固定と、リグニンスルホン酸、銅イオン、及びポリエチレンイミンの複合物の形成により、銅イオンが木材内に強固に固定されることが示された。

また、第1段階として、5%(W/V)ポリエチレンイミンと0.25M硫酸銅を含む水溶液を、実施例9と同様にしてスギ木片に注入した後、6日間風乾し、さらに、実施例2記載の凍結乾燥物を30ppm、市販リグニンスルホン酸を10%含む反応液をこの木片に塗布し、28℃、相対湿度80%の恒温恒湿インキュベーターに3日間置き、酵素重合反応を進行させた。その結果、得られた木片は、銅錯体の木材表面への移行が防止されており、しかも、より自然な褐色の表面色が付与されていた。

実施例13：木材処理

実施例1記載の凍結乾燥物を30ppm、市販リグニンスルホン酸(LSA)を5%、さらに0.5%のp-フェニレンジアミン・二塩酸(関東化学㈱から入手)を含む木材処理用の反応液を調製し、一部に芯材を含むスギ木片(3cm×3cm×10cm、木口面が3cm×3cm)に対して実施例10と同様の減圧及び加圧含浸処理を行い、さらに、実施例3と同様の乾燥・高分子化反応、溶脱処理を行ったところ、木材の辺材部分がより強く含浸、発色、固定された結果、木材の芯材部分と辺材部分の色調、色度の差は小さくなり、より均一な外観を有する、茶褐色の着色を有する木材を得ることができた。

実施例14：木材処理

40%(W/V)に調製した市販リグニンスルホン酸水溶液を、遠心分離

- (8000g, 15分間)、桐山ロート用ろ紙No.4 (有限会社桐山製作所から入手) によるろ過、もしくはホロー・ファイバー・カートリッジ(Amicon, Inc. 製、Type H5MP01-43もしくはH5MP100-43(各々0.1 μ mあるいはMW 100,000での分画能を有する))によるろ過を行って得た、上澄あるいはろ液
- 5 を用いて、リグニンスルホン酸を5%、実施例1記載の凍結乾燥物を30ppm 含む木材処理用の反応液(pH8.5)を調製し、木口面を市販エポキシ接着剤で封止したスギ木片(3cm×1cm×4cm、木口面が3cm×1cm)に対して、実施例10と同様の減圧及び加圧含浸処理を行った。そして、加圧含浸処理前後の重量変化から注入された処理液の重量を算出したところ、遠心分離、ろ
- 10 過、あるいは限外ろ過による注入液量の増大を認めた。結果を表10に示す。

なお、これらの処理木片において、さらに実施例3と同様に乾燥・高分子化反応と溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたリグニンスルホン酸の量を100%として溶脱量を比較したところ、全ての木片で、溶脱率は0.2~0.5%の低い値であった。

15

表10

処理方法	注入液量
遠心処理	6.7 g
ろ紙によるろ過処理	6.4 g
ホロー・ファイバー・カートリッジ(H5MP01-43)によるろ過処理	7.2 g
ホロー・ファイバー・カートリッジ(H5MP100-43)による限外ろ過処理	8.3 g
処理なし[対照]	5.1 g

実施例15：木材処理

- 実施例1記載の凍結乾燥物を30ppm、市販リグニンスルホン酸(LSA)を5%、さらに、粒径0.1 μ m以下の水酸化アルミニウム粉末を5%(W/V)で
- 20 含有する木材処理用の反応液(pH8.5)を調製し、実施例14と同様に、木口を封止したスギ木片の減圧及び加圧含浸処理と乾燥・高分子化反応を行った。こうして得られた木片、もしくは未処理の木片をガス・バーナーの火焰中に10秒間置いた後、木片表面の状態を観察したところ、処理木片の炭化部分は未処理木片の炭化部分に比べ明らかに小さく、難燃性が付与されている

ことが示された。

実施例 16 : 木材処理

リグニンスルホン酸として、リグニン(アルカリ)もしくはリグニン(オルガノ
5 ソルブ) (双方ともアルドリッチ・ケミカル・カンパニから入手) を用いて、
さらに、実施例 1 記載の凍結乾燥物を 30ppm で添加して木材処理用の反応液
(pH 8.5) を調製し、実施例 3 記載と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾
燥・高分子化反応、溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたリグニンスル
10 グニンスルホン酸誘導体においてもリグニンスルホン酸と同様の、酵素によ
る固定効果が認められた。

表 11

使用したリグニンスルホン酸(誘導体)	酵素の有無	LSAの溶脱率(%)
5% リグニン(アルカリ)	有	0.3
2% リグニン(アルカリ) + 3% リグニン(オルガノソルブ)	有	3.6
5% リグニン(アルカリ)	無	24.5
2% リグニン(アルカリ) + 3% リグニン(オルガノソルブ)	無	22.3

実施例 17 : 木材処理

15 o-バニリン 5.0 g 及びポリエチレンジイミン (平均分子量 700) 11.48 g
(双方ともアルドリッチ・ケミカル・カンパニから入手) を混合し、さらに、
攪拌を行いながらイオン交換水 20ml を少しずつ添加し、これを 90℃、24 時
間加熱することでシッフ塩基を生成させた。こうして得た反応液を 1% (W/
V)、実施例 1 記載の凍結乾燥物を 30ppm の濃度で含有する木材処理用の反応
20 液 (pH 8.7) を調製し、実施例 3 と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾燥・
高分子化反応、溶脱処理を行い、含浸処理時に注入された o-バニリン・ポ
リエチレンジイミン誘導体の量を 100% として、溶脱量を算出したところ、o
-バニリン・ポリエチレンジイミン誘導体の溶脱量は 3.5% であった。他方、
ポリフェノール酸化酵素を含有しない液で処理した木材での溶脱率は 19.8%
25 であり、木材内部での重合反応進行による固定効果が認められた。

実施例 18 : 稲藁処理物

実施例 1 記載の凍結乾燥物を 30ppm、市販リグニンスルホン酸(LSA)を 15%、硫酸銅を 40mM、エチレンジアミンを 40mM 含有する反応液 (pH 8.1) を 50ml 調製し、ここに十分に乾燥した稲藁を約 2cm の長さで裁断したもの 5g を加え、攪拌し、これを 2 枚のプラスチック製の網 (網目 約 4mm) の間に板状にはさみ、これを 28℃、相対湿度 80% の恒温恒湿インキュベーターに 7 日間置き、酵素重合反応を進行させた。その結果、軽量且つ抗菌性を有する板材を得ることができた。

10 実施例 19 : 容器

実施例 1 記載の凍結乾燥物を 30ppm、市販リグニンスルホン酸(LSA)を 25% 含有する反応液 (pH 8.5) を 10ml 調製し、これを市販紙タオル (キムタオル ワイパー・ホワイト、十條キンバリー(株)から入手 : 10cm×15cm に切断して 8 枚重ねで使用) に加え均一に湿らせた後、これを第 2 図に示すような箱形 (5cm×5cm×2.5cm) に折り、28℃、相対湿度 80% の恒温恒湿インキュベーターに 2 日間置き、酵素重合反応を進行させた。このようにして得た箱形容器の乾燥重量を測定し、さらに野外土壌中 (地下 5cm) に埋設し、6 ヶ月間放置した後でこれを地中から回収し、容器に付着した土壌を十分に除去し、乾燥重量を測定したところ、埋設前に比べ約 15% の重量減少を示したが、容器としての形状を保持しており、生分解性を有する材料として有用であることが示された。対照として、ポリフェノール酸化酵素を用いない他は同様に作成した容器は、乾燥後には重なった紙の剥離が認められ、強度が低いことが示された。しかも、土壌埋設後の重量減少は約 80% であり、リグニンスルホン酸の大部分の溶脱とセルロース部分の分解が進行し、容器の形状を失っていた。

実施例 20 : 消臭剤

実施例 1 記載の凍結乾燥物を 30ppm、市販リグニンスルホン酸(LSA) 5%、

さらに(+)-カテキン・H₂O 0.2%含む木材処理用の反応液(pH8.5)を調製し、スギ木片(2cm×0.5cm×0.5cm、木口面が2cm×0.5cm)に対して実施例3と同様の減圧含浸処理を行った。含浸処理を終えた木片は28℃の恒温室に24時間置き、乾燥と高分子化反応を行った。

- 5 次にこの木片を10ml容の試験容器に入れ、さらに、10%メチルメルカプタン、50%メタノールの水溶液30 μ lを木片に直接接触しないように試験容器の内壁に加え、37℃、30分間静置した。そして、容器のヘッドスペースをシリンジを用いて抜き取り、ガスクロマトグラフィーによってメチルメルカプタンの濃度を分析し、木片が無い場合の濃度に対する割合を求め、この値を
- 10 1から引くことで消臭率を算出した。ガスクロマトグラフィーは、カラムにSUPELCOWAX 10 30m(0.25mm ID, 0.25 μ m df)(SUPELCO, Inc. 社製)、キャリアガスにN₂(1ml/min)カラム温度60℃、注入口温度200℃、検出器にFIDを用いて行った。その結果、上記の処理木片は90%の消臭率を示した。なお、対照として未処理の木片を用いた場合は、35%の消臭率であり、
- 15 本発明の処理物は、有効な消臭効果を有することが示された。

実施例21：多孔質物品処理剤

- 実施例1記載の凍結乾燥物10mg、及び市販リグニンスルホン酸(LSA)粉末10gに、さらに様々な薬剤を加え、乳鉢を用いて十分に混合した。さらに、
- 20 この粉末を用いて5%水溶液を調製した場合に、pHが8.0~9.0になるように少量の炭酸ナトリウム粉末を必要に応じて添加し、十分に混和して、粉末状の多孔質物品処理剤を得た。次に、この粉末状処理剤を2週間、室温に置いた後で、粉末5gをイオン交換水100mlに溶解して多孔質物品処理用の溶液を調製した。この溶液を用いて、実施例3及び4と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾燥・高分子化反応、溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたり
- 25 リグニンスルホン酸及び薬剤の量を100%として、溶脱量を比較した。その結果は表12に示すとおりであり、粉末状処理剤により多孔質物品の効果的な処理が可能であることがわかる。

また、上記と同様にして得た粉末状処理剤の6gをイオン交換水12mlに溶解して溶液状の多孔質物品処理剤を得た。次に、この溶液状処理剤を20ml容ネジキャップ・試験管に移し、密栓した状態で2週間、室温に置いた後で、さらにイオン交換水により10倍に希釈して多孔質物品処理用の溶液を調製した。

- 5 この溶液を用いて、実施例3及び4と同様にスギ木片の減圧含浸処理と乾燥・高分子化反応、溶脱処理を行い、含浸処理時に注入されたリグニンスルホン酸及び薬剤の量を100%として、溶脱量を比較した。その結果は表13に示すとおりであり、溶液状処理剤によっても多孔質物品の効果的な処理が可能であることが示された。

10

表12

使用薬剤とその濃度	溶脱率(%)	
	LSA	薬剤
—	0.5	—
CuSO ₄ ·5H ₂ O(1g) + EDTA(0.234g)	6.2	13.3 (銅)
CuSO ₄ ·5H ₂ O(2g) + EDA(0.96g)	0.9	3.5 (銅)
CuSO ₄ ·5H ₂ O(2g) + Glycine(0.6g)	0.8	9.1 (銅)
ZnSO ₄ (1.3g) + EDA (0.96g)	1.1	4.8 (亜鉛)
NiCl ₂ (1.0g) + EDA (0.96g)	1.3	4.2 (ニッケル)
ホウ酸 (2g)	0.6	18.1 (ホウ素)
ヒノキチオール (0.2g)	0.6	3.0
ヒノキチオール (0.2g) + CuSO ₄ ·5H ₂ O (0.5g)	0.8	3.5 (H)
(+)-カテキン・H ₂ O (0.2g)	2.9	3.2
タンニン酸 (0.1g)	3.6	4.2
o-フェニレンジアミン(0.04g)	1.5	0.4

表13

使用薬剤とその濃度	溶脱率(%)	
	LSA	薬剤
—	0.5	—
CuSO ₄ ・5H ₂ O(1g) + EDTA(0.234g)	6.7	13.1 (銅)
CuSO ₄ ・5H ₂ O(2g) + EDA(0.96g)	1.7	3.8 (銅)
CuSO ₄ ・5H ₂ O(2g)+ Glycine(0.6g)	0.8	10.2 (銅)
ZnSO ₄ (1.3g)+ EDA (0.96g)	1.2	5.0 (亜鉛)
NiCl ₂ (1.0g)+ EDA (0.96g)	1.6	4.9 (ニッケル)
ホウ酸 (2g)	0.6	17.8 (ホウ素)
ヒノキチオール (0.2g)	0.4	2.5
ヒノキチオール (0.2g)+ CuSO ₄ ・5H ₂ O (0.5g)	0.7	3.3 (H)
(+)-カテキン・H ₂ O (0.2g)	2.0	3.4
タンニン酸 (0.1g)	3.7	4.6
o-フェニレンジアミン(0.04g)	2.1	0.8

実施例 2 2 : 木材処理物の防蟻性試験

- 5 実施例10において得られた溶脱処理後の木片について、実施例11と同様に乾燥重量を測定し、これらを、イエシロアリの巣の周囲約40cmの土壤上に設置し、2ヶ月間放置の後、防蟻効果を観察した。そしてさらに、表面の土などを十分に取り除き、実施例11と同様に乾燥重量を測定し、設置前の重量と比較して、重量減少率を算出した。その結果を表14に示す。本発明の木材処理方法により、防蟻性の付与が可能であることが示された。
- 10

表14

木材の処理条件				重量減少率 (%)
LSAの 有無	使用薬剤とその濃度	酵素の 有無	処理液 のpH	
有	—	無	8.5	15.3
有	—	有	8.5	5.0
有	0.04M CuSO ₄ +0.08M EDA	有	8.1	1.0
有	0.04M ZnSO ₄ +0.08M EDA	有	8.2	1.2
有	0.04M NiCl ₂ +0.08M EDA	有	8.2	0.8
有	1000ppmヒノキチオール	有	8.5	2.2
有	1000ppmヒノキチオール+0.01M CuSO ₄	有	8.1	0.8
無処理				22.9

実施例 2 3 : 銅の保持率

- 5 下記に示した様々な条件で、リグニンスルホン酸及び酸化還元酵素の、木材への銅固着率に与える影響を検討した。表記の各組成の水溶液を調製し、さらに水酸化ナトリウムを加えてpH8.5に調整した。エチレンジアミン(EDA)あるいはエタノールアミン(MEA)を含まないものについてはアルカリ域では銅が水酸化銅として析出するためpH4.5で実施した。なお、リグニンスルホン酸はアルドリッチ・ケミカル・カンパニから入手したリグニンスルホン酸ナトリウム塩を用いた。また、ポリフェノール酸化酵素は実施例
- 10 1に記載の方法に従い調製した凍結乾燥物(10U/mg)を20ppmの濃度で用いた。

- この溶液に60℃の循環式乾燥機中で48時間乾燥した2cm×2cm×1cm(木口面2cm×2cm、比重0.25~0.3)のスギ辺材片を浸漬し、減圧~700mm Hgで30分、続いて常圧で30分の処理により各溶液を含浸させた。木片を液中より取り出し、28℃で72時間風乾後、さらに60℃の循環式乾燥機中で48時間乾燥した。乾燥後、木片を10倍容量のイオン交換水に沈め、25℃において毎分300回の攪拌下、8時間溶脱させる操作を3回繰り返した。木片に含浸
- 15

した溶液中の総銅イオン量に対する、3回の溶脱による溶出銅イオン量から、木片への銅固着率を算出した。結果を表15に示す。特にリグニンスルホン酸と酸化還元酵素の共存により、木片への銅固着率の明らかな向上が認められた。

5

表15

使用薬剤とその濃度	酵素の有無	処理液のpH	銅保持率(%)
0.04M CuSO ₄	無	4.6	21.8
0.04M CuSO ₄	有	4.6	19.3
0.04M CuSO ₄ +0.04M EDA	無	8.5	27.3
0.04M CuSO ₄ +0.04M EDA	有	8.5	25.9
0.04M CuSO ₄ +0.04M EDA+2% LSA	無	8.5	42.0
0.04M CuSO ₄ +0.04M EDA+2% LSA	有	8.5	85.3
0.04M CuSO ₄ +0.1M MEA	無	8.5	55.0
0.04M CuSO ₄ +0.1M MEA	有	8.5	56.2
0.04M CuSO ₄ +0.1M MEA+2% LSA	無	8.5	65.1
0.04M CuSO ₄ +0.1M MEA+2% LSA	有	8.5	94.1

産業上の利用可能性

- アルカリ pH域においてポリフェノール酸化作用を有する酵素、フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物、さらには不飽和化合物または薬剤を加圧または減圧により含浸し、多孔質物品中で高分子化反応を行う本発明による多孔質物品の処理方法により、強度、耐磨耗性、耐候性、防錆性、難燃性、抗菌性、防腐性、殺菌性、防虫性、殺虫性、抗ウィルス性、生物忌避性、接着性、薬剤徐放性、着色、寸法安定性、割れ防止性、消臭性、脱酸素性、調湿性、吸水性、撥水性、表面平滑性、生物親和性、イオン交換性、ホルムアルデヒド吸収性、薬剤溶脱防止性、あるいは無機化合物の表面への移行防止性が付与または向上された多孔質物品が効率良く得られる。
- また、本発明の多孔質物品内部処理用組成物は本発明の多孔質物品の処理方法を使用する際に特に有効である。

請求の範囲

1. ポリフェノール酸化作用を有する酵素及び該酵素の基質を含むことを特徴とする多孔質物品内部処理用組成物。
5
2. フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物を含む請求の範囲 1 記載の多孔質物品内部処理用組成物。
3. フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物が、リグニンまたはリグニン誘導体である請求の範囲 2 記載の多孔質物品内部処理用組成物。
10
4. リグニン誘導体がリグニンスルホン酸またはリグニンスルホン酸塩である請求の範囲 3 記載の多孔質物品内部処理用組成物。
5. 酵素の基質として、水不溶性の固形成分の一部を遠心分離またはろ過により除去したリグニン、リグニンスルホン酸またはリグニンスルホン酸塩を含む請求の範囲 3 または 4 記載の多孔質物品内部処理用組成物。
15
6. フェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物が、水酸基及び／またはアミノ基の他に、ポリオキシエチレン、ポリエチレンイミン、または炭素数が 1 から 22 の飽和または不飽和のアルキル鎖を構造部分とする置換基を有する芳香族化合物である請求の範囲 2 記載の多孔質物品内部処理用組成物。
20
7. 不飽和脂肪酸、不飽和アルコール、または不飽和アルキル化合物を含むことを特徴とする請求の範囲 2 乃至 6 のいずれかに記載の多孔質物品内部処理用組成物。
25

8. 芳香剤、消臭剤、防錆剤、難燃化剤、抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウィルス剤、または生物忌避剤から選ばれる少なくとも1種の薬剤を含むことを特徴とする請求の範囲1乃至7のいずれかに記載の多孔質物品内部処理用組成物。

5

9. 薬剤が、金属塩、金属化合物または金属錯体の溶液または粉体である請求の範囲8記載の多孔質物品内部処理用組成物。

10 10. 金属が、銅、砒素、亜鉛、クロム、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、マグネシウム、または銀から選ばれる少なくとも1種の金属である請求の範囲9記載の多孔質物品内部処理用組成物。

11. 薬剤が、ホウ素塩、ホウ素系化合物またはホウ素含有錯体の溶液または粉体である請求の範囲8記載の多孔質物品内部処理用組成物。

15

12. 薬剤が、植物由来の抽出物または抽出成分、または植物抽出成分と同等の構造を有する合成物である請求の範囲8記載の多孔質物品内部処理用組成物。

20 13. 植物由来の抽出成分、または植物抽出成分と同等の構造を有する合成物が、トロポロン類、モノテルペン類、セスキテルペン類、ポリフェノール類、ナフタレン誘導体、長鎖脂肪族アルコール、アルデヒド類、またはアリルイソチオシアネートである請求の範囲12記載の多孔質物品内部処理用組成物。

25

14. 薬剤が、水酸基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基から選ばれる置換基を1つまたは複数有する芳香族化合物または環状化合物である請求の範囲8記載の多孔質物品内部処理用組成物。

15. ポリフェノール酸化作用を有する酵素が、カテコールオキシダーゼ、ラッカーゼ、ポリフェノールオキシダーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ、またはビリルビンオキシダーゼである請求の範囲1に記載の多孔質物品内部処理用組成物。

5

16. ポリフェノール酸化作用を有する酵素が、ペルオキシダーゼ作用を有する酵素と過酸化水素を生成できるオキシダーゼの混合物である請求の範囲1に記載の多孔質物品内部処理用組成物。

10 17. ポリフェノール酸化作用を有する酵素が、ミロセシウム (*Myrothecium*) 属菌類を培養して得られる酵素である請求の範囲1、15または16に記載の多孔質物品内部処理用組成物。

15 18. ポリフェノール酸化作用を有する酵素が、シリungalダジンを用いる活性測定でpH7.5以上のアルカリ側に至適反応pHを示す酵素である請求の範囲1、15乃至17のいずれかに記載の多孔質物品内部処理用組成物。

20 19. 希釈して使用する高濃度溶液として、または溶解して使用する粉末または造粒された粉末として調製された請求の範囲1乃至18のいずれか記載の多孔質物品内部処理用組成物。

25 20. 請求の範囲1乃至7、15乃至19のいずれかに記載の多孔質物品内部処理用組成物をそのまま、または希釈または溶解して多孔質物品中に含浸し、多孔質物品中で高分子化反応を行うことを特徴とする多孔質物品の処理方法。

21. 加圧及び／または減圧により含浸を行う請求の範囲20記載の多孔質物品の処理方法。

22. 加圧を1～20気圧で実施する請求の範囲21記載の多孔質物品の処理方法。

23. 前処理または後処理として、芳香剤、消臭剤、防錆剤、難燃化剤、抗菌剤、防腐剤、殺菌剤、防虫剤、抗ウィルス剤、あるいは生物忌避剤から選ばれる少なくとも1種の薬剤を多孔質物品に塗布あるいは含浸する請求の範囲20乃至22のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

24. 薬剤が、金属塩、金属化合物、または金属錯体の溶液または微粉体である請求の範囲23記載の多孔質物品の処理方法。

25. 金属が、銅、砒素、亜鉛、クロム、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、マグネシウムまたは銀から選ばれる少なくとも1種の金属である請求の範囲24記載多孔質物品の処理方法。

26. 薬剤が、ホウ素塩、ホウ素系化合物、またはホウ素含有錯体の溶液または微粉体である請求の範囲23記載の多孔質物品の処理方法。

27. 薬剤が、植物由来の抽出物、抽出成分、または植物抽出成分と同等の構造を有する合成物である請求の範囲23記載の多孔質物品の処理方法。

28. 植物由来の抽出成分、または植物抽出成分と同等の構造を有する合成物が、トロポロン類、モノテルペン類、セスキテルペン類、ポリフェノール類、ナフタレン誘導体、長鎖脂肪族アルコール、アルデヒド類、またはアリルイソチオシアネートである請求の範囲27記載の多孔質物品の処理方法。

29. 薬剤が、水酸基、アミノ基、ハロゲン、ニトロ基から選ばれる置換基を1つまたは複数有する芳香族化合物または環状化合物である請求の範囲

2 3 記載の多孔質物品の処理方法。

3 0. 多孔質物品が金属焼結体、鑄造品、合金、ダイカスト品、セラミックス、レンガ、コンクリート、木材、木質加工材、モミ、藺草、藁、竹材、または合成樹脂の発泡体である請求の範囲 2 0 乃至 2 9 のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

3 1. 多孔質物品に含浸する液中のフェノール性化合物及び／または芳香族アミン化合物の濃度が 0. 1～30 重量%である請求の範囲 2 0 乃至 3 0 のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

3 2. アルカリ pH 域においてポリフェノール酸化作用を有する酵素を用いる請求の範囲 2 0 乃至 3 1 のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

3 3. 多孔質物品中での高分子化反応が十分に進行する前に多孔質物品の洗浄を行い、調整された多孔質性を得る請求の範囲 2 0 乃至 3 2 のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

3 4. 強度、耐磨耗性、耐候性、防錆性、難燃性、抗菌性、防腐性、殺菌性、防虫性、殺虫性、抗ウィルス性、生物忌避性、接着性、薬剤徐放性、着色、寸法安定性、割れ防止性、消臭性、脱酸素性、調湿性、吸水性、撥水性、表面平滑性、生物親和性、イオン交換性、ホルムアルデヒド吸収性、薬剤溶脱防止性、または無機化合物の多孔質物品表面への移行防止性を付与する効果を有する請求の範囲 2 0 乃至 3 3 のいずれかに記載の多孔質物品の処理方法。

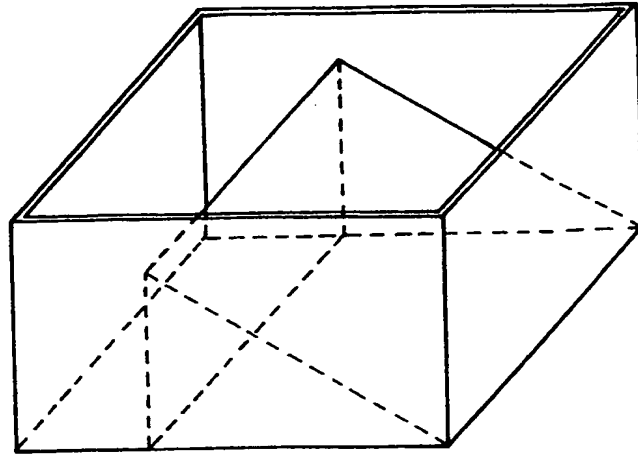
3 5. 請求の範囲 2 0 乃至 3 4 のいずれかに記載の方法で得られる多孔質物品処理物。

36. 多孔質性を保持していることを特徴とする請求の範囲35に記載の多孔質物品処理物。

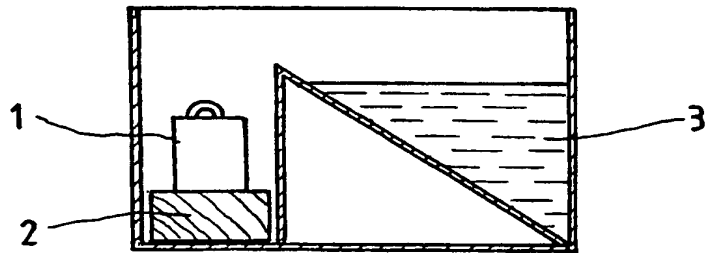
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図面

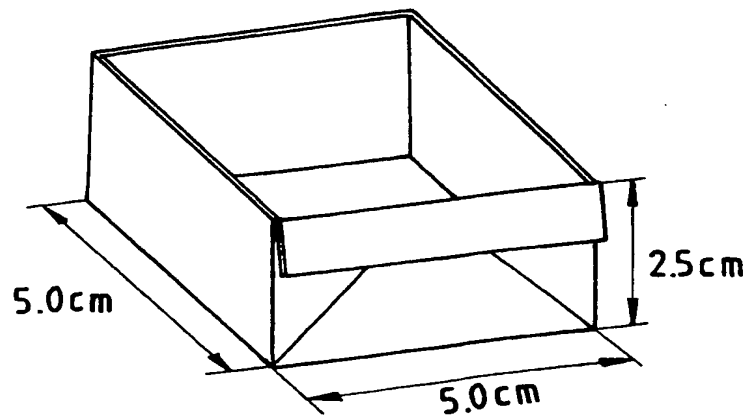
第1図 (A)



第1図 (B)



第2図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 SDF-2407PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP97/03798	国際出願日 (日.月.年) 21.10.97	優先日 (日.月.年) 06.12.96
国際特許分類(IPC) Int.Cl. ⁸ C12N9/02		
出願人(氏名又は名称) 昭和電工株式会社		

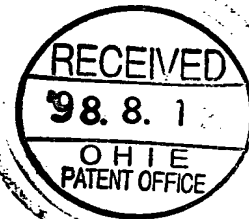
1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見



国際予備審査の請求書を受理した日 23.06.98	国際予備審査報告を作成した日 30.07.98	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員)	4B 8827
	村上 騎見高 電話番号 03-3581-1101 内線 3448	

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1994年1月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とする)

☒ 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/> 明細書	第	_____	ページ、	出願時のもの
明細書	第	_____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書	第	_____	ページ、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
明細書	第	_____	ページ、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第	_____	項、	出願時に提出されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

<input type="checkbox"/> 図面	第	_____	ページ/図、	出願時に提出されたもの
図面	第	_____	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面	第	_____	ページ/図、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
図面	第	_____	ページ/図、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第	_____	ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第	_____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第	_____	ページ/図

3. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

4. 追加の意見 (必要ならば)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1-36 有
請求の範囲 無

進歩性(I S)

請求の範囲 1-36 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性(I A)

請求の範囲 1-36 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明

請求の範囲1-36に記載された発明は国際調査報告に表示された文献及び当該発明に関連があると認められる文献に記載されておらず、かつ、それらの文献の記載を組み合わせることにより当業者にとって容易に発明できたものでもない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C12N9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C12N9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS (STN) , WPI (DERWENT)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Ritter, D. et al. "Polymerization and depolymerization of lignosulfonate by Phanerochaete chrysosporium immobilized on foam", Journal of Biotechnology (1990), Vol. 13, pages 229-241	1 - 36
A	JP, 7-126377, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), May 16, 1995 (16. 05. 95) (Family: none)	1 - 36
A	JP, 7-126354, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), May 16, 1995 (16. 05. 95) (Family: none)	1 - 36
A	WO, 9501426, A1 (Novo-Nordisk AS.), January 12, 1995 (12. 01. 95) & EP, 707637, A1 & JP, 8-511943, A	1 - 36
A	JP, 6-316874, A (Kurabo Industries Ltd.), November 15, 1994 (15. 11. 94) (Family: none)	1 - 36

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
December 12, 1997 (12. 12. 97)Date of mailing of the international search report
December 24, 1997 (24. 12. 97)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03798

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-287516, A (Rengo Co., Ltd.), October 11, 1994 (11. 10. 94) (Family: none)	1 - 36
A	JP, 5-117591, A (Honshu Kagaku Kogyo K.K.), May 14, 1993 (14. 05. 93) (Family: none)	1 - 36
A	WO, 8702939, A1 (The Mead Corp.), May 21, 1987 (21. 05. 87) & US, 4647952, A & EP, 245365, A1 & JP, 63-502079, A	1 - 36
A	EP, 197908, A1 (Rune Simonson), October 15, 1986 (15. 10. 86) & JP, 61-268729, A & US, 4752509, A	1 - 36

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/03798

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁹ C12N9/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁹ C12N9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS (STN), WPI (DERWENT)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Ritter, D. et al. "Polymerization and depolymerization of lignosulfonate by Phanerochaete chrysosporium immobilized on foam", Journal of Biotechnology (1990), Vol. 13, pages 229-241	1-36
A	J P, 7-126377, A (住友金属鉱山株式会社) 16. 5月. 1995 (16. 05. 95) (ファミリーなし)	1-36
A	J P, 7-126354, A (住友金属鉱山株式会社) 16. 5月. 1995 (16. 05. 95) (ファミリーなし)	1-36
A	WO, 9501426, A1 (NOVO-NORDISK AS) 12. 1月. 1995 (12. 01. 95) & EP, 707637, A1 & J P, 8-511943, A	1-36

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 97

国際調査報告の発送日

24. 12. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高



4 B

8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-316874, A (倉敷紡績株式会社) 15. 11月. 1994 (15. 11. 94) (ファミリーなし)	1-36
A	JP, 6-287516, A (レンゴー株式会社) 11. 10月. 1994 (11. 10. 94) (ファミリーなし)	1-36
A	JP, 5-117591, A (本州化学工業株式会社) 14. 5月. 1993 (14. 05. 93) (ファミリーなし)	1-36
A	WO, 8702939, A1 (The Mead Corporation) 21. 5月. 1987 (21. 05. 87) & US, 4647952, A&EP, 245365, A1&JP, 63-502079, A	1-36
A	EP, 197908, A1 (Rune Simonson) 15. 10月. 1986 (15. 10. 86) & JP, 61-268729, A&US, 4752509, A	1-36

E P

US

P C T

特 許 協 力 条 約

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 SDF-2407PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 7 / 0 3 7 9 8	国際出願日 (日.月.年) 2 1 . 1 0 . 9 7	優先日 (日.月.年) 0 6 . 1 2 . 9 6
出願人 (氏名又は名称) 昭和電工株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

2. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び／又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願と共に提出されたもの

☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの

☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない

☐ この国際調査機関が書換えたもの

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 ___ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ C12N9/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ C12N9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS (STN), WPI (DERWENT)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Ritter, D. et al. "Polymerization and depolymerization of lignosulfonate by Phanerochaete chrysosporium immobilized on foam", Journal of Biotechnology (1990), Vol. 13, pages 229-241	1-36
A	J.P. 7-126377, A (住友金属鉱山株式会社) 16. 5月. 1995 (16. 05. 95) (ファミリーなし)	1-36
A	J.P. 7-126354, A (住友金属鉱山株式会社) 16. 5月. 1995 (16. 05. 95) (ファミリーなし)	1-36
A	WO, 9501426, A1 (NOVO-NORDISK AS) 12. 1月. 1995 (12. 01. 95) & EP, 707637, A1 & J.P. 8-511943, A	1-36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 97

国際調査報告の発送日

24. 12. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高



4B

8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-316874, A (倉敷紡績株式会社) 15. 11月. 1994 (15. 11. 94) (ファミリーなし)	1-36
A	J P, 6-287516, A (レンゴー株式会社) 11. 10月. 1994 (11. 10. 94) (ファミリーなし)	1-36
A	J P, 5-117591, A (本州化学工業株式会社) 14. 5月. 1993 (14. 05. 93) (ファミリーなし)	1-36
A	WO, 8702939, A1 (The Mead Corporation) 21. 5月. 1987 (21. 05. 87) & US, 4647952, A&EP, 245365, A1&J P, 63-502079, A	1-36
A	EP, 197908, A1 (Rune Simonson) 15. 10月. 1986 (15. 10. 86) & J P, 61-268729, A&US, 4752509, A	1-36

THIS PAGE BLANK (USPTO)